

# Helikal-chirale Poly(phenyl-acetylene) als Alignment-Medien zur Anwendung in der RDC-basierten Strukturanalytik



TECHNISCHE  
UNIVERSITÄT  
DARMSTADT

Vom Fachbereich Chemie der Technischen Universität Darmstadt  
zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigte

**Dissertation**

vorgelegt von

**Dipl.-Ing. Alexis Krupp**

aus Bergisch Gladbach


Referent:	Prof. Dr. Michael Reggelin
Korreferenten:	Prof. Dr. Gerd Buntkowsky Prof. Dr. Harald Schwalbe
Tag der Einreichung:	30. Oktober 2014
Tag der mündlichen Prüfung:	19. Januar 2015

Darmstadt 2015

**D 17**

---





---

Die vorliegende Arbeit wurde unter der Leitung von Herrn Prof. Dr. Michael Reggelin im Fachbereich Chemie am Clemens Schöpf-Institut für Organische Chemie und Biochemie der Technischen Universität Darmstadt seit April 2010 durchgeführt.

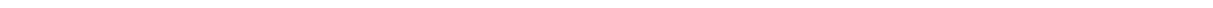
---







MEINER FAMILIE...





---

## Danksagung

---

Ich danke Herrn Prof. Dr. Michael Reggelin für die tolle Betreuung während der letzten Jahre. Vor allem die spannende Aufgabenstellung, das dabei in mich gesetzte Vertrauen und die Freiheiten, die ich auf diesem weiten Feld genießen durfte, empfand ich stets als Privileg. Danke Michael.

Der wechselnden Belegschaft des Arbeitskreises (und auch den zahlreichen Assoziierten) danke ich für gute Zusammenarbeit und die lustigen Stunden während oder auch abseits der Arbeit. Auf das Aufzählen von Insidern verzichte ich aus Gründen der Seriosität. Ich bin aber froh und dankbar um die Freundschaften, die sich während dieser Zeit entwickelt haben und denke immer gerne daran zurück.

Den Korrekturlesern dieser Arbeit danke ich für die Bereitschaft, sich auf die stellenweise eventuell fremde Materie einzulassen und die wertvollen Vorschläge zur Verbesserung. Danke Valentina, Danke Lutz, Danke Volker, Danke Kai und Danke Matthias.

Allen Beteiligten der Forschergruppe (FOR934) ein Dank für die Möglichkeit zur Mitarbeit in diesem interdisziplinären Umfeld. Ich bin gespannt wie es weiter geht und bin guter Dinge, dass Ihr die Absolutkonfiguration bald knackt.

Der Fußball-Runde danke ich dafür, dass ich während der Zeit von Verletzungen verschont bleiben durfte. Es hat immer Spaß gemacht mit euch und denkt dran: Ich bin der beste zyp aller Zeiten!

Danke auch an alle meine Freunde außerhalb des Promotions-Dunstkreises, die meine Prioritäten in den letzten Jahren entschuldigen mussten. Seid mir nicht böse - ich hoffe nun wieder mehr Zeit für die schönen Dinge im Leben aufbringen zu können und habe euch während der ganzen Zeit trotzdem geliebt.

Den Dank, den ich an meine Familie richten möchte, kann und will ich hier nicht in Worte fassen. Ich bin glücklich, dass Ihr immer da wart, dass alles ist wie es ist und stolz auf jeden von euch.

Danke Valentina, Danke Mum, Danke Wurdup, Danke Guga, Danke Till.

---



---

# Inhaltsverzeichnis

---

<b>Inhaltsverzeichnis</b>	<b>i</b>
<b>Abbildungsverzeichnis</b>	<b>viii</b>
<b>Verzeichnis der Schemata</b>	<b>xx</b>
<b>Tabellenverzeichnis</b>	<b>xxii</b>
<b>Abkürzungsverzeichnis</b>	<b>xxvii</b>
<b>1 Einleitung</b>	<b>1</b>
<b>2 Stand der Forschung</b>	<b>4</b>
2.1 Klassische Strukturaufklärung mittels NMR	4
2.2 Anisotrope NMR-Parameter	9
2.2.1 Die dipolare Kopplung	9
2.2.2 Quadrupolare Kopplung	12
2.2.3 Weitere anisotrope NMR-Observablen	14
2.2.4 Residuale anisotrope NMR-Observablen	15
2.3 Residuale dipolare Kopplungen in der Strukturanalytik – Konzeptioneller Hintergrund	16
2.4 Orientierungsmedien	25
2.4.1 Gestreckte und gestauchte Polymergele	26
2.4.2 Flüssigkristalline Phasen	32
2.4.2.1 Helikal-chirale Poly(acetylene)	39
2.5 Gang einer RDC-basierten Strukturanalyse	48
2.5.1 Fallbeispiele	51
<b>3 Aufgabenstellung</b>	<b>57</b>
<b>4 Ergebnisse</b>	<b>59</b>

<b>4.1</b>	<b>Syntheseteil</b>	<b>59</b>
4.1.1	Monomersynthesen	62
4.1.1.1	Variation der Aminosäure	62
4.1.1.2	Synthese des Anthracen-basierten Monomers <b>32</b>	68
4.1.1.3	Variation des C-terminalen Aminosäuresubstituenten	71
4.1.1.4	Synthese des quervernetzbaaren Monomers <b>37</b>	73
4.1.2	Polymerisationen und Polymeranalytik	76
<b>4.2</b>	<b>NMR-Teil</b>	<b>94</b>
4.2.1	LLC-Phasen	94
4.2.1.1	PPA-L-Val	94
4.2.1.2	PPA-L-Ala	105
4.2.1.3	PPA-L-Abs	109
4.2.1.4	PPA-L- <i>t</i> Leu	115
4.2.1.5	PPA-L-Phe	117
4.2.1.6	LLC-Phasen der DMSO-löslichen Polymere	128
4.2.2	Gele	129
4.2.3	Vergleiche der PPA-Alignment-Medien	135
4.2.4	Breitbandstudie zu PPA-L-Val: Funktionelle Gruppen-Toleranz	142
4.2.5	Anwendung der Valin-basierten LLC-Phase auf drei nicht kommerziell erwerbliche Naturstoffe	174
<b>5</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b>	<b>190</b>
<b>5.1</b>	<b>Zusammenfassung</b>	<b>190</b>
5.1.1	Variation des Aromaten und des Aminosäure-C-Terminus	191
5.1.2	Organogele auf Poly(acetylen)-Basis	192
5.1.3	Variation der Aminosäure	193
5.1.4	Untersuchungen zur funktionellen-Gruppen-Toleranz der LLC-Phasen	198
<b>5.2</b>	<b>Ausblick</b>	<b>200</b>
5.2.1	Entwicklung eines Protokolls zur Emulsionspolymerisation	200
5.2.2	DMSO-kompatible Systeme	200
5.2.3	Chirale Gele	201
5.2.4	Weitere Untersuchungen der Orientierungseigenschaften	202
5.2.5	Erzeugung von multi alignment datasets	205
5.2.6	Theoretische Arbeiten	205
<b>6</b>	<b>Experimenteller Teil</b>	<b>207</b>

<b>6.1</b>	<b>Allgemeine Arbeitsbedingungen</b>	<b>207</b>
<b>6.2</b>	<b>Allgemeine Arbeitsvorschriften</b>	<b>213</b>
6.2.1	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Ammonium-tosylate von Aminosäuredecylestern (AAV1)	213
6.2.2	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Ammoniumchloride von Aminosäuredecylestern (AAV2)	213
6.2.3	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur CDI-vermittelten Amidkupplung zur Herstellung der Arylamiden der Aminosäureester (AAV3)	214
6.2.4	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Kupplung von <i>p</i> -Ethynylbenzoyloxysuccinimid 53 mit Aminosäuren. (AAV4)	214
6.2.5	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation von Arylacetylen-Monomeren (AAV5)	215
6.2.6	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur quervernetzenden Homopolymerisation der poly(acetylenischen) Makromonomere poly-5-co-37 zur Herstellung von Organogelen (AAV6)	215
6.2.7	Allgemeine Arbeitsvorschrift zur quervernetzenden Copolymerisation der poly(acetylenischen) Makromonomere poly-5-co-37 mit Styrol 72 zur Herstellung von Organogelen (AAV7)	217
<b>6.3</b>	<b>Monomersynthese</b>	<b>217</b>
6.3.1	Synthese von <i>p</i> -Ethynylbenzoesäure 16	217
6.3.1.1	Synthese von <i>p</i> -(Ethynyl-D)Deuterobenzoessäure <b>16-d<sub>2</sub></b>	219
6.3.2	Synthese von <i>p</i> -Ethynylbenzoyloxysuccinimid 53	219
6.3.3	Synthese von 10-Bromoanthracenyl-9-carbonsäure 59	221
6.3.4	Synthese der Aminosäureester	222
6.3.4.1	Synthese von L-Alanindecylesterammoniumtosylat <b>44</b>	222
6.3.4.2	Synthese von L-Valindecylesterammoniumchlorid <b>45</b>	222
6.3.4.3	Synthese von L-Phenylalanindecylesterammoniumchlorid <b>46</b>	223
6.3.4.4	Synthese von L-Butansäuredecylester-2-ammoniumtosylat <b>47</b>	225
6.3.5	Amidkupplungen zu den Monomeren und Monomervorläufern	226
6.3.5.1	Synthese von <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethynylbenzoyl)-L-Alanindecylester <b>28</b>	226
6.3.5.2	Synthese von <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester <b>5</b>	227
6.3.5.3	Synthese von <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethynylbenzoyl)-L-Phenylalanindecylester <b>31</b>	228
6.3.5.3.1	Synthese von <i>N</i> -(( <i>p</i> -Ethynyl-D)-benzoyl)-L-Phenylalanindecylester <b>31-d<sub>1</sub></b>	230
6.3.5.3.1.1	Variante A	230
6.3.5.3.1.2	Variante B	230
6.3.5.3.1.3	Variante C	231
6.3.5.3.1.4	Variante D	232
6.3.5.4	Synthese von <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethynylbenzoyl)-L-2-Aminobutansäuredecylester <b>29</b>	232

6.3.5.5	Synthese von <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethinylbenzoyl)-L-Valin <b>67</b>	234
6.3.5.6	Synthese von <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethinylbenzoyl)-L- <i>t</i> -Leucin <b>54</b>	235
6.3.5.6.1	Synthese von <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethinylbenzoyl)-L- <i>t</i> -Leucindecylester <b>30</b>	236
6.3.5.7	Synthese von <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethinylbenzoyl)-L-Valinol <b>34</b>	237
6.3.5.7.1	Synthese von <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethinyl)-L-Valinoltriphenylmethylether <b>33</b>	239
6.3.5.7.2	Synthese von <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethinylbenzoyl)-L-Valinolpoly(L-Lactid)ester <b>35</b>	240
6.3.5.8	Synthese von <i>N</i> -(9-Bromo-anthracenyl-10-carbonsäure)-L-Valindecylester <b>62</b>	241
6.3.5.8.1	Synthese von <i>N</i> -(9-(1,2-Dimethylbut-4-in-1-ol-4-yl)-anthracenyl-10-carbonsäure)-L-Valindecylester <b>64</b>	243
6.3.5.8.2	Synthese von <i>N</i> -(9-(Ethinyl)-anthracenyl-10-carbonsäure)-L-Valindecylester <b>32</b>	245
6.3.6	Synthese des quervernetzbaaren Monomers <b>37</b>	246
6.3.6.1	Synthese von 3-(( <i>p</i> -Vinylbenzyl)-oxy)propan-1-ol <b>94</b>	246
6.3.6.2	Synthese von 3-(( <i>p</i> -Vinylbenzyl)-oxy)-1-Iodopropan <b>70</b>	247
6.3.6.3	Synthese von <i>N</i> -(Ethinylbenzoyl)-L-Valin(3-(( <i>p</i> -Vinylbenzyl)oxy)propyl)ester <b>37</b>	248
<b>6.4</b>	<b>Polymerisationen</b>	<b>250</b>
6.4.1	Polymerisation von <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethinylbenzoyl)-L-Alanindecylester <b>28</b>	250
6.4.2	Polymerisation von <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethinylbenzoyl)-L-Valindecylester <b>5</b>	251
6.4.3	Polymerisation von <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethinylbenzoyl)-L-Phenylalanindecylester <b>31</b>	251
6.4.4	Polymerisation von <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethinylbenzoyl)-L-2-Aminobuttersäuredecylester <b>29</b>	252
6.4.5	Polymerisation von <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethinylbenzoyl)-L- <i>t</i> -Leucindecylester <b>30</b>	253
6.4.6	Polymerisation von <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethinylbenzoyl)-L-Valinol <b>34</b>	254
6.4.7	Polymerisation von <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethinylbenzoyl)-L-Valinoltriphenylmethylether <b>33</b>	254
6.4.8	Polymerisation von <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethinylbenzoyl)-L-Valinolpoly(L-Lactid)ester <b>35</b>	255
6.4.9	Polymerisation von <i>N</i> -(9-(Ethinyl)-anthracenyl-10-carbonsäure)-L-Valindecylester <b>32</b>	256
6.4.10	Homo- und Copolymerisation von <i>N</i> -(Ethinylbenzoyl)-L-Valin(3-(( <i>p</i> -Vinylbenzyl)oxy)propyl)ester <b>37</b> mit <i>N</i> -( <i>p</i> -Ethinylbenzoyl)-L-Valindecylester <b>5</b>	256
6.4.11	Übersicht über alle hergestellten Polymere	258
<b>6.5</b>	<b>Synthese der Gele</b>	<b>260</b>
6.5.1	PPA-Gele durch Homopolymerisation	260
6.5.2	PPA-Gele durch Copolymerisation mit Styrol <b>72</b>	260



<b>6.6</b>	<b>Präparation und Vermessung der LLC-Phasen</b>	<b>261</b>
6.6.1	Zusammensetzung der anisotropen Proben.	262
6.6.1.1	LLC-Phasen	262
6.6.1.2	Gele	264
6.6.2	Protokoll zur Rückgewinnung der Analyten	264
<b>7</b>	<b>Anhang</b>	<b>265</b>
<b>7.1</b>	<b>NMR-Zuordnung der Analyten und extrahierte RDCs</b>	<b>265</b>
7.1.1	(+/-)-IPC 73	265
7.1.2	(+/-)- $\alpha$ -Pinen 74	271
7.1.3	(-)-Menthol 75	274
7.1.4	1,2:4,5-Di-O-isopropyliden- $\beta$ -D-fructopyranose 76	276
7.1.5	(+/-)-Campher 77	278
7.1.6	(+/-)-Carvon 78	279
7.1.7	(-)-Perillaldehyd 79	280
7.1.8	(-)- $\beta$ -Caryophyllen 80	281
7.1.9	(-)-Perillasäure 81	283
7.1.10	(-)-Strychnin 21	284
7.1.11	(-)-Nicotin 82	285
7.1.12	(-)-Cytisin 83	286
7.1.13	(-)-Sparteïn 84	287
7.1.14	4 <i>H</i> -Indenon-Derivat 93	289
7.1.15	Chroman-2 85	290
7.1.16	Chroman-4 86	291
<b>7.2</b>	<b>Tensor-Matrizen</b>	<b>292</b>
7.2.1	(+/-)-IPC	292
7.2.2	(+/-)- $\alpha$ -Pinen	297
7.2.3	(-)-Menthol	299
7.2.4	1,2:4,5-Di-O-isopropyliden- $\beta$ -D-fructopyranose 76	299
7.2.5	(+/-)-Campher	300
7.2.6	(+/-)-Carvon	300
7.2.7	(-)-Perillaldehyd	301
7.2.8	(-)- $\beta$ -Caryophyllen	301
7.2.9	(-)-Perillasäure	301
7.2.10	(-)-Nicotin	301

7.2.11	(-)-Cytisin	302
7.2.12	Spartein	302
7.2.13	(-)-Strychnin	302
<b>7.3</b>	<b>Strukturkoordinaten</b>	<b>303</b>
7.3.1	(-)-IPC (-)-73	303
7.3.2	(-)- $\alpha$ -Pinen (-)-74	303
7.3.3	(-)-Menthol (-)-75	304
7.3.4	1.2:4.5-Di-O-isopropyliden- $\beta$ -D-fructopyranose 76	304
7.3.5	(-)-Campher 77	305
7.3.6	(+)-Carvon – Konformer 1 (+)-78-1	305
7.3.7	(+)-Carvon – Konformer 2 (+)-78-2	306
7.3.8	(-)-Perillaaldehyd – Konformer 1A (-)-79-1A	306
7.3.9	(-)-Perillaaldehyd – Konformer 2A (-)-79-2A	307
7.3.10	(-)-Perillaaldehyd – Konformer 1B (-)-79-1B	307
7.3.11	(-)-Perillaaldehyd – Konformer 2B (-)-79-2B	308
7.3.12	(-)- $\beta$ -Caryophyllen (-)-80	308
7.3.13	(-)-Perillasäure – Konformer 1A (-)-81-1A	309
7.3.14	(-)-Perillasäure – Konformer 2A (-)-81-2A	309
7.3.15	(-)-Perillasäure – Konformer 1B (-)-81-1B	310
7.3.16	(-)-Perillasäure – Konformer 2B (-)-81-2B	310
7.3.17	(-)-Strychnin (-)-21	311
7.3.18	(-)-Nicotin – Konformer 1 (-)-82-1	311
7.3.19	(-)-Nicotin – Konformer 2 (-)-82-2	312
7.3.20	(-)-Cytisin (-)-83	312
7.3.21	(-)-Spartein (-) – Konformer 1 84-1	313
7.3.22	(-)-Spartein (-) – Konformer 2 84-2	313
7.3.23	4 <i>H</i> -Indenon-Derivat 93– Konformer <i>trans</i> —93-1	314
7.3.24	4 <i>H</i> -Indenon-Derivat 93– Konformer <i>trans</i> —93-2	314
7.3.25	4 <i>H</i> -Indenon-Derivat 93– Konformer <i>cis</i> —93-1	315
7.3.26	4 <i>H</i> -Indenon-Derivat 93– Konformer <i>cis</i> —93-2	315
7.3.27	4 <i>H</i> -Indenon-Derivat 93– Konformer <i>cis</i> —93-3	316
7.3.28	4 <i>H</i> -Indenon-Derivat 93– Konformer <i>cis</i> —93-4	316
7.3.29	Chroman-2 85 – Konformer 1 85-1	318
7.3.30	Chroman-2 85 – Konformer 2 85-2	318
7.3.31	Chroman-2 85 – Konformer 3 85-3	320

---

7.3.32	Chroman-2 85 – Konformer 4 85-4	320
7.3.33	Chroman-4 86 – Konformer 1 86-1	322
7.3.34	Chroman-4 86 – Konformer 5 86-5	322
7.3.35	Chroman-4 86 – Konformer 6 86-6	324
7.3.36	Chroman-4 86 – Konformer 8 86-8	324
7.3.37	Kristallstrukturdaten des Monomers 33	326
7.3.38	Kristallstrukturdaten des HOSu-Aktivesters 53	330
<b>7.4</b>	<b>Permutationsskript zum Erzeugen von Input-Dateien für hotFCHT</b>	<b>334</b>
<b>7.5</b>	<b>Literatur</b>	<b>336</b>

# Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1	Flussdiagramm zum Verlauf einer NMR-spektroskopischen Strukturanalyse. ....	5
Abbildung 2.2	Mögliche Probleme bei der Distanzbestimmung zwischen zwei Moleküldomänen A und B via NOE-Methodik. A) Weite Abstände müssen über mehrere NOE-Kontakte bestimmt werden. Die Akkumulation von Fehlern kann zu Ungenauigkeiten führen. B) Interkonvertierende Konformeremischungen liefern mit $r^{-6}$ gemittelte Abstände, wodurch Konformere mit kleinem H-H-Abstand überpopuliert erscheinen. ....	7
Abbildung 2.3	Zur Veranschaulichung der dipolaren Kopplung zwischen zweier Kernspins I und S im Falle A) paralleler oder B) antiparalleler Orientierung zum statischen $B_0$ -Feld. Es ergibt sich eine Aufspaltung der Resonanz mit der Größe $2D_{IS}$ (C)). Abbildung reproduziert nach LUY ET AL. <sup>[17]</sup> .....	10
Abbildung 2.4	Zur Veranschaulichung der Quadrupolkopplung für einen Kernspin $I = 1$ (z.B. $^2H$ ). Durch die Aufspaltung in $2I+1$ äquidistante Energieniveaus in $B_0$ -Feld kommt es zu einer Resonanz. Die Wechselwirkung des Quadrupolmomentes mit dem EFG führt zu einer Störung. Es kommt zu einer Anhebung bzw. Absenkung der Energieniveaus. Es resultiert ein Dublett im Kernresonanz-Spektrum.....	13
Abbildung 2.5	Effekte der Bewegung eines Moleküls in Lösung aus Sicht des A) Laborkoordinatensystems und B) des molekülfesten Koordinatensystems. Im laborfesten Koordinatensystem verbleibt das Magnetfeld $B_0$ konstant, während die internuklearen Vektoren variieren. Durch Wechsel in das molekülfeste Koordinatensystem verbleiben die internuklearen Vektoren konstant, während das Magnetfeld eine Funktion der Zeit ist. ....	18
Abbildung 2.6	Fließbild zum Ablauf einer SVD-basierten Strukturanalyse. ....	22
Abbildung 2.7	Schematische Darstellung des SAG-Prinzips. Links: Durch Eindiffundieren von Lösemittel beginnt das Polymer-Gel (dunkelblau) isotrop in alle Raumrichtungen aufzuquellen (rote Pfeile). Auch die Maschen des Gelnetzwerkes weisen einen isotropen Charakter auf. Ab Erreichen der Glaswand ist kein isotropes Quellen mehr möglich (rechts). Es werden Scherkräfte induziert und das Gel quillt nur noch vertikal. Die Kavitäten weisen einen prolatischen Charakter auf. ....	26
Abbildung 2.8	Konzept der eingebetteten Helices. A) <b>ncPGua@PS</b> : das helikal-chirale Poly(guanidin) wird nicht-kovalent in eine PS-Matrix eingebettet. B) <b>cPGua@PS</b> : das helikal-chirale Poly(guanidin) wird kovalent in die PS-Matrix eingebettet. ....	30
Abbildung 2.9	Schematische Darstellung dreier verschiedenen Phasen. A) Kristall: sowohl Positions- als auch Orientierungsfernordnung. B) flüssigkristalline Phase: nur eine Orientierungsfernordnung um einen Direktor <b>n</b> (roter Pfeil) vorhanden. C) Flüssigkeit: weder Orientierungs-, noch Positionsfernordnung vorhanden.....	33
Abbildung 2.10	Einige ausgewählte chirale, lyotrop flüssigkristalline Alignment-Medien.....	37
Abbildung 2.11	Die vier möglichen Rückgrat-Modifikationen von Poly(acetylenen). ....	41
Abbildung 2.12	Einfluss externer Stimuli auf Konformation des helikal Rückgrats von poly-5. A) Lösungsmittelleffekt; B) Temperatureffekt; C) Einfluss von Additiven. <sup>[116]</sup> .....	42
Abbildung 2.13	Wasserstoffbrücken-Netzwerk zur Stabilisierung einer helikalen (Über)Struktur am Beispiel von <b>PPA-L-PhGly</b> . Abbildung reproduziert nach TANG ET AL. <sup>[121]</sup> .....	43

Abbildung 2.14	Kettensteife, lyotrop-flüssigkristalline, auf Aminosäuren basierende, helikale Poly(acetylene) und zugehörige Persistenzlängen $q$ .....	47
Abbildung 2.15	Vier Datensätze samt zugehöriger linearer Regression. Alle Datensätze besitzen denselben Regressionskoeffizienten $R = 0.816$ . Abbildung reproduziert nach Lit. <sup>[166]</sup> .....	49
Abbildung 2.16	Diastereomere Strukturen zu Spiroindan <b>19</b> , sowie die Auftragung der experimentell bestimmten RDCs $D_{\text{exp}}$ gegen die zurückgerechneten RDCs $D_{\text{calc}}$ . Abbildung reproduziert nach Lit. <sup>[56]</sup> .....	52
Abbildung 2.17	Strukturformel von Dibromopalau´amin <b>20</b> . Die relative Konfiguration der blau markierten Kohlenstoffe wurde der Studie aufgeklärt. Nicht gezeigt sind die drei Trifluoressigsäure-Gegenionen.....	52
Abbildung 2.18	Diastereotope Zuordnung mittels RDC-Methode an Strychnin <b>21</b> . Es wurde die Zuordnung an Position 20 (blau markiert) variiert. Abbildung reproduziert nach Lit. <sup>[77]</sup> .....	53
Abbildung 2.19	Von THIELE ET AL. untersuchtes, konformationell flexibles Lacton <b>22</b> . <sup>[36-37]</sup> .....	54
Abbildung 2.20	Struktur von Fibrosterolsulfat A <b>23</b> , bestehend aus zwei steroidischen Teilen (rot und blau), sowie dem flexiblen Verbindungsteil (schwarz). Die drei violett gekennzeichneten Stereozentren waren zu Beginn der Arbeit unbekannt. <sup>[35]</sup> .....	55
Abbildung 3.1	Diagramm zur Verdeutlichung der Aufgaben und Ziele der vorliegenden Arbeit. ....	57
Abbildung 4.1	Polymere Zielstrukturen der vorliegenden Dissertation zur Herstellung von LLC-Phasen. A) Variation der verwendeten Aminosäure; B) Variation des Aromaten; C) Variation des löslichkeitsvermittelnden Restes.....	60
Abbildung 4.2	Zur Quervernetzung funktionalisiertes Copolymer poly- <b>5</b> -co- <b>37</b> .....	61
Abbildung 4.3	Dimeres Hauptprodukt <b>55</b> aus der DDC-vermittelten Umsetzung des Amids <b>54</b> mit Decanol <b>41</b> .....	67
Abbildung 4.4	Strukturformel der acetylenischen Anthracene <b>60</b> und <b>61</b> . ....	69
Abbildung 4.5	Strukturformeln der Monomere <b>34</b> , <b>33</b> und <b>35</b> . ....	71
Abbildung 4.6	Kristallstruktur des Monomers <b>33</b> . ....	73
Abbildung 4.7	Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren in Chloroform von A) <b>PPA-L-Ala</b> ; B) <b>PPA-L-Abs</b> ; C) <b>PPA-L-Val</b> ; D) <b>PPA-L-flLeu</b> . Die Richtung des eingezeichneten Pfeils zeigt ansteigende Temperatur an. (Genaue Bedingungen der einzelnen Messungen sind Abschnitt 6.1 und Abschnitt 6.4.11 zu entnehmen.).....	78
Abbildung 4.8	Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren von <b>PPA-L-Phe</b> . Richtung des eingezeichneten Pfeils zeigt ansteigende Temperatur an. (Genaue Bedingungen der Messung sind Abschnitt 6.1 und Abschnitte 6.4.11 zu entnehmen.).....	79
Abbildung 4.9	Cotton-Effekte der oben behandelten Polymere poly- <b>28</b> – poly- <b>29</b> , sowie poly- <b>30</b> bei $\lambda \approx 365$ nm in Abhängigkeit von der Temperatur. ....	80
Abbildung 4.10	Temperaturabhängige CD-Spektren in Chloroform von <b>PPA-L-flLeu</b> . A) Superposition der CD-Spektren vor und nach dem <i>annealing</i> . B) Spreizung der CD- und UV-/Vis-Spektren nach dem <i>annealing</i> . ....	81
Abbildung 4.11	Auswirkungen einer Temperaturhysterese auf den Cotton-Effekt von <b>PPA-L-flLeu</b> bei $\lambda \approx 365$ nm. ....	82
Abbildung 4.12	Auswirkungen einer Temperaturhysterese auf den Cotton-Effekt der angegebenen Polymere bei $\lambda \approx 365$ nm. ....	83
Abbildung 4.13	Löslichkeitsversuche zu poly- <b>35</b> in verschiedenen Lösungsmitteln. ....	84

Abbildung 4.14	Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren von poly- <b>35-2</b> in A) DMSO und B) Chloroform.....	84
Abbildung 4.15	Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren von poly- <b>34</b> in DMSO.....	85
Abbildung 4.16	GP-Chromatogramm (THF) von poly- <b>5-co-37-8</b> .....	87
Abbildung 4.17	Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren (THF) der Copolymere poly- <b>5-co-37-3</b> – 7. Unten rechts: Magnitude des Cotton-Effekts bei $\lambda = 368$ nm und $-10^\circ\text{C}$ in Abhängigkeit des comonomeren Anteils m von <b>37</b> .....	88
Abbildung 4.18	Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren von poly- <b>ent-5-1</b> in THF.....	89
Abbildung 4.19	Temperaturabhängige CD-Spektren von poly- <b>5-co-37-8</b> in Styrol.....	92
Abbildung 4.20	Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$ und zugehörige Halbwertsbreite FWHM ( <i>Full Width at Half Maximum</i> ) von $\text{CDCl}_3$ als Funktion der Zeit in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Val</b> (poly- <b>5-5-5</b> , 16.6% (w/w); 300 K). <sup>[202]</sup> .....	95
Abbildung 4.21	Rechts: $2\text{D-}^2\text{H-NMR}$ -image einer LLC-Phase von <b>PPA-d-Val</b> in $\text{CDCl}_3$ (poly- <b>ent-5-3-6</b> ; 16.8% (w/w)) bei 300 K. Links: Ortsabhängige Quadrupolaufspaltung $\Delta\nu_Q$ . <sup>[202]</sup> .....	96
Abbildung 4.22	Temperaturabhängige Messung der Quadrupolaufspaltung von $\text{CDCl}_3$ in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Val</b> (poly- <b>5-8-7</b> , 14.6 % (w/w)). <sup>[202]</sup> .....	97
Abbildung 4.23	Strukturformeln und Atom-Nummerierung der Enantiomere von IPC <b>73</b> , sowie Strukturmodell des (-)-Enantiomers.....	98
Abbildung 4.24	Ausschnitte aus 500 MHz $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC Spektren (300 K). A) Superposition von (+)-IPC in isotroper Lösung (schwarz), (+)-IPC in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Val</b> (rot, poly- <b>5-1-8</b> ; 18.4 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 67$ Hz) und (+)-IPC in einer LLC-Phase von <b>HMW-PBLG-9</b> (blau, <b>HMW-PBLG-9</b> , 8.1 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 214$ Hz). Eingezeichnet sind außerdem jeweils zwei Spuren. B) Superposition von (+)-IPC in isotroper Lösung (schwarz), (+)-IPC in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Val</b> (rot, poly- <b>5-1-8</b> ; 18.4 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 67$ Hz) und (-)-IPC in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Val</b> (blau, poly- <b>5-1-9</b> ; 19.5 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 68$ Hz). <sup>[202]</sup> .....	99
Abbildung 4.25	Balkendiagramm der Kopplungen von (+)-IPC (rot, poly- <b>5-1-8</b> ; 18.4 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 67$ Hz) und (-)-IPC (blau, poly- <b>5-1-10</b> ; 19.5 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 68$ Hz) in LLC-Phasen von <b>PPA-L-Val</b> bei 300 K. Die Differenz zwischen den Kopplungen ist an der oberen Skala angegeben. <sup>[202]</sup> .....	100
Abbildung 4.26	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{\text{calc}}$ für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von <b>PPA-L-Val</b> . Rechts: (+)-IPC (rot, poly- <b>5-1-8</b> ; 18.4 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 67$ Hz). Links: (-)-IPC (blau, poly- <b>5-1-9</b> ; 19.5 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 68$ Hz). <sup>[202]</sup> .....	101
Abbildung 4.27	Gemittelte <b>GCB</b> -Werte für verschiedene Tensorenvergleiche. A) Homochirale Tensorenvergleiche in <b>PPA-L-Val</b> . B) Heterochirale Tensorenvergleiche in <b>PPA-L-Val</b> . C) Homochirale Tensorenvergleiche in <b>PPA-d-Val</b> . D) Heterochirale Tensorenvergleiche in <b>PPA-d-Val</b> .....	102
Abbildung 4.28	Strukturformeln und Atom-Nummerierung der Enantiomere von $\alpha$ -Pinen <b>74</b> , sowie Strukturmodell des (-)-Enantiomers.....	103
Abbildung 4.29	A) 500 MHz $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC Spektren (300 K). Superposition von (-)- $\alpha$ -Pinen in isotroper Lösung (schwarz), in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Val</b> (blau, poly- <b>5-4-17</b> ; 17.7 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 85$ Hz) und in einer LLC-Phase von <b>PPA-d-Val</b> (rot, poly- <b>ent-5-3-16</b> ; 17.5 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 89$ Hz). B) Balkendiagramm der zugehörigen Kopplungen. Die Differenz zwischen den Kopplungen ist an der oberen Skala angegeben. <sup>[202]</sup> .....	104
Abbildung 4.30	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{\text{calc}}$ für (-)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase	

	von <b>PPA-L-Val</b> (blau, poly-5-4-17; 17.7 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 85$ Hz) und in einer LLC-Phase von <b>PPA-D-Val</b> (rot, poly-ent-5-3-16; 17.5 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 89$ Hz). <sup>[202]</sup> .....	104
Abbildung 4.31	Temperaturabhängige Messung der Quadrupolaufspaltung von $\text{CDCl}_3$ in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Ala</b> (poly-28-1-21, 9.0 % (w/w)). <sup>[202]</sup> .....	106
Abbildung 4.32	500 MHz $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC Spektrum (300 K) von (+)-IPC in <b>PPA-L-Ala</b> (poly-28-1-22, 14.0 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 170$ Hz). Die schlechte Qualität des Spektrums ist anhand dreier ausgewählter 2D-Spuren gezeigt. <sup>[202]</sup> .....	106
Abbildung 4.33	Ausschnitte aus 500 MHz $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC Spektren (300 K). A) Superposition von (-)- $\alpha$ -Pinen in isotroper Lösung (schwarz), (+)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Ala</b> (rot, poly-28-1-23; 15.0 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 215$ Hz) und (-)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Ala</b> (blau, poly-28-1-24, 14.8 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 230$ Hz). B) Ausgewählte Kopplungen (Farbcodierungen wie oben). <sup>[202]</sup> .....	107
Abbildung 4.34	Balkendiagramm zu den Kopplungen von (+)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Ala</b> (rot, poly-28-1-23; 15.0 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 215$ Hz) und (-)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Ala</b> (blau, poly-28-1-24, 14.8 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 230$ Hz). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist an der oberen Skala angegeben. <sup>[202]</sup> .....	108
Abbildung 4.35	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{\text{calc}}$ für (+)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Ala</b> (rot, poly-28-1-23; 15.0 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 215$ Hz) und (-)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Ala</b> (blau, poly-28-1-24, 14.8 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 230$ Hz). <sup>[202]</sup> .....	108
Abbildung 4.36	Temperaturabhängige Messung der Quadrupolaufspaltung von $\text{CDCl}_3$ in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Abs</b> (poly-29-1-27, 10.0 % (w/w)). <sup>[202]</sup> .....	109
Abbildung 4.37	500 MHz $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC Spektren (300 K) von A) (+)-IPC in <b>PPA-L-Abs</b> (rot, poly-29-1-29, 12.9 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 120$ Hz) und B) (-)-IPC in <b>PPA-L-Abs</b> (blau, poly-29-1-28, 18.2 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 228$ Hz). <sup>[202]</sup> .....	110
Abbildung 4.38	Balkendiagramm der Kopplungen von (+)-IPC in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Abs</b> (rot, poly-29-1-29, 12.9 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 120$ Hz) und (-)-IPC in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Abs</b> (blau, poly-29-1-28, 18.2 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 228$ Hz). Die Kopplungen von (+)-IPC wurden auf das Verhältnis der Quadrupolaufspaltungen normiert. Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. <sup>[202]</sup> .....	111
Abbildung 4.39	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{\text{calc}}$ für (+)-IPC in <b>PPA-L-Abs</b> (rot, poly-29-1-29, 12.9 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 120$ Hz) und (-)-IPC in <b>PPA-L-Abs</b> (blau, poly-29-1-28, 18.2 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 228$ Hz). <sup>[202]</sup> .....	112
Abbildung 4.40	500 MHz $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC Spektren von (-)- $\alpha$ -Pinen in isotroper Lösung (schwarz), (-)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Abs</b> (blau, poly-29-1-33, 15.0 % (w/w)) und (+)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Abs</b> (rot, poly-29-1-34, 14.9 % (w/w)). Links: T = 300 K; $\Delta\nu_Q(\text{poly-29-1-33}) = 219$ Hz, $\Delta\nu_Q(\text{poly-29-1-34}) = 206$ Hz. Rechts: T = 263 K; $\Delta\nu_Q(\text{poly-29-1-33}) = 346$ Hz, $\Delta\nu_Q(\text{poly-29-1-34}) = 339$ Hz. <sup>[202]</sup> .....	112
Abbildung 4.41	Balkendiagramm der Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Abs</b> (blau, poly-29-1-33, 15.0 % (w/w)) und (+)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Abs</b> (rot, poly-29-1-34, 14.9 % (w/w)). Links: T = 300 K; $\Delta\nu_Q(\text{poly-29-1-33}) = 219$ Hz, $\Delta\nu_Q(\text{poly-29-1-34}) = 206$ Hz. Rechts: T = 263 K; $\Delta\nu_Q(\text{poly-29-1-33}) = 346$ Hz, $\Delta\nu_Q(\text{poly-29-1-34}) = 339$ Hz. Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. <sup>[202]</sup> .....	113
Abbildung 4.42	<b>GCB</b> -Werte der Tensoren von (+/-)- $\alpha$ -Pinen in LLC-Phasen von <b>PPA-L-Abs</b> bei verschiedenen Temperaturen. ....	114



Abbildung 4.43	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und der zurück-gerechneten Kopplungen $D_{\text{calc}}$ für die temperaturabhängigen Messungen von (-)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Abs</b> (blau, poly- <b>29-1-33</b> , 15.0 % (w/w)) und (+)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Abs</b> (rot, poly- <b>29-1-34</b> , 14.9 % (w/w)). <sup>[202]</sup> .....	115
Abbildung 4.44	Temperaturabhängige Messung der Quadrupolaufspaltung von $\text{CDCl}_3$ in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-tLeu</b> (poly- <b>30-1-35</b> , 24.7 % (w/w)). <sup>[202]</sup> .....	116
Abbildung 4.45	Temperatur- und konzentrationsabhängige Messungen der Quadrupolaufspaltung von $\text{CDCl}_3$ in LLC-Phasen von <b>PPA-L-Phe</b> . A) poly- <b>ent-31-1-37</b> . B) poly- <b>ent-31-1-38</b> . C) poly- <b>ent-31-39-c</b> . D) poly- <b>ent-31-1-40</b> . <sup>[202]</sup> .....	117
Abbildung 4.46	Quadrupolaufspaltung von $\text{CDCl}_3$ in Abhängigkeit der Temperatur in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Phe</b> . (16.1 % (w/w); poly- <b>31-1-42</b> ). A) Verlauf unter Verwendung des Betrags der Quadrupolkopplung. B) Verlauf unter Beachtung des Vorzeichens. <sup>[202]</sup> .....	121
Abbildung 4.47	Ausschnitte aus 500 MHz $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC Spektren (300 K). A) Superposition von (-)-IPC in isotroper Lösung (schwarz), (-)-IPC in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Phe</b> (blau, poly- <b>31-1-44</b> ; 20.4 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 65$ Hz) und (+)-IPC in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Phe</b> (rot, poly- <b>31-1-46</b> , 17.8 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 65$ Hz). B) Ausgewählte Kopplungen (Farbcodierungen wie oben). <sup>[202]</sup> .....	123
Abbildung 4.48	Balkendiagramm der Kopplungen von (+)-IPC in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Phe</b> (rot, poly- <b>31-1-42</b> , 16.1 % (w/w); $\Delta\nu_Q(\text{LTD}, 288 \text{ K}) = 92 \text{ Hz}$ ; $\Delta\nu_Q(\text{MTD}, 303 \text{ K}) = 31 \text{ Hz}$ ; $\Delta\nu_Q(\text{HTD}, 316 \text{ K}) = 23 \text{ Hz}$ ) und (-)-IPC in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Phe</b> (blau, poly- <b>31-1-43</b> , 19.8 % (w/w); $\Delta\nu_Q(\text{LTD}, 274 \text{ K}) = 142 \text{ Hz}$ ; $\Delta\nu_Q(\text{MTD}, 297 \text{ K}) = 51 \text{ Hz}$ ; $\Delta\nu_Q(\text{HTD}, 312 \text{ K}) = 39 \text{ Hz}$ ). Die Kopplungen von (+)-IPC wurden jeweils auf das Verhältnis der Quadrupolaufspaltungen normiert. Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. <sup>[202]</sup> .....	124
Abbildung 4.49	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und der zurück-gerechneten Kopplungen $D_{\text{calc}}$ für die temperaturabhängigen Messungen der Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von <b>PPA-L-Phe</b> in $\text{CDCl}_3$ . Obere Reihe: (-)-IPC (blau, poly- <b>31-1-43</b> ; 19.8 % (w/w)). Untere Reihe: (+)-IPC (rot, poly- <b>31-1-42</b> ; 16.1 % (w/w)). <sup>[202]</sup> .....	125
Abbildung 4.50	Temperaturabhängige Messungen der Quadrupolaufspaltung der LLC-Phasen von <b>PPA-L-Phe</b> in $\text{CDCl}_3$ . A) (+)-IPC (poly- <b>31-1-42</b> ; 16.1 % (w/w)). B) (-)-IPC (poly- <b>31-1-43</b> ; 19.8 % (w/w)). Blaue Dreiecke markieren die Punkte an denen CLIP-HSQC-NMR-Spektren aufgenommen wurden und RDC-Analysen durchgeführt wurden. Gepunktete Pfeile zeigen die <b>GCB</b> -Werte der homochiralen Inter-Domänen-Vergleiche an, durchgezogene Pfeile zeigen die heterochiralen Intra-Domänen-Vergleiche an. <sup>[202]</sup> .....	126
Abbildung 4.51	Vier ungequollene Gele des Typs <b>PPA@PS</b> verschiedener Zusammensetzung und Quervernetzungsgrade. Die ersten drei Gele von links nach rechts enthalten das PPA poly- <b>5-co-37-4</b> , das vierte Gel das PPA poly- <b>5-co-37-5</b> . <sup>[215]</sup> .....	129
Abbildung 4.52	Vier Gele verschiedener Zusammensetzungen und Quervernetzungsgrade des Typs <b>PPA@PS</b> im gequollenen Zustand ( $\text{THF-d}_8$ ). Die ersten drei Gele von links nach rechts enthalten das PPA poly- <b>5-co-37-4</b> , das vierte Gel das PPA poly- <b>5-co-37-5</b> . <sup>[215]</sup> .....	130
Abbildung 4.53	Ausschnitte aus $^2\text{H}$ -NMR-Spektren von $\text{THF-d}_8$ in verschiedenen Umgebungen. <sup>[67]</sup> .....	131
Abbildung 4.54	Ausschnitte aus $^2\text{H}$ -NMR-Spektren (300 K) in A) $\text{THF-d}_8$ und B) $\text{CDCl}_3$ in dem Gel <b>cl-72-co-poly-5-co-37-4-1</b> . <sup>[215]</sup> .....	132



Abbildung 4.55	Ausschnitte aus 500 MHz $^1\text{H}$ , $^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC Spektren (300 K). A) Superposition von (-)-IPC in isotroper Lösung ( $\text{CDCl}_3$ , schwarz), (-)-IPC in einem in THF- $d_8$ gequollenem Gel des Typs <b>PPA@PS</b> (blau, $\Delta\nu_Q = 74$ Hz, <i>cl</i> - <b>72-co-poly-5-co-37-4-1-1</b> ) und, (+)-IPC in einem in THF- $d_8$ gequollenem Gel des Typs <b>PPA@PS</b> (rot, $\Delta\nu_Q = 72$ Hz, <i>cl</i> - <b>72-co-poly-5-co-37-4-1-2</b> ). B) Ausgewählte Kopplungen (Farbcodierungen wie oben). <sup>[215]</sup>	133
Abbildung 4.56	Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-IPC in einem in THF- $d_8$ gequollenem Gel des Typs <b>PPA@PS</b> (blau, $\Delta\nu_Q = 74$ Hz, <i>cl</i> - <b>72-co-poly-5-co-37-4-1-1</b> ) und, (+)-IPC in einem in THF- $d_8$ gequollenem Gel des Typs <b>PPA@PS</b> (rot, $\Delta\nu_Q = 72$ Hz, <i>cl</i> - <b>72-co-poly-5-co-37-4-1-2</b> ). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. <sup>[215]</sup>	134
Abbildung 4.57	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{\text{calc}}$ für (-)-IPC in einem in THF- $d_8$ gequollenem Gel des Typs <b>PPA@PS</b> (blau, $\Delta\nu_Q = 74$ Hz, <i>cl</i> - <b>72-co-poly-5-co-37-4-1-1</b> ) und (+)-IPC in einem in THF- $d_8$ gequollenem Gel des Typs <b>PPA@PS</b> (rot, $\Delta\nu_Q = 72$ Hz, <i>cl</i> - <b>72-co-poly-5-co-37-4-1-2</b> ). <sup>[215]</sup>	134
Abbildung 4.58	Abhängigkeit der kritischen Konzentration $c_{\text{krit}}$ von der Anzahl der Methyl-Gruppen am $\beta$ -Kohlenstoff der zur Synthese verwendeten Aminosäure.	136
Abbildung 4.59	Übersicht der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung verschiedener LLC-Phasen in $\text{CDCl}_3$ .	137
Abbildung 4.60	<b>GCB</b> -Matrix, dargestellt als Farbkontur-Abbildung, der <i>Alignment-Tensoren</i> der Enantiomere von IPC <b>73</b> in verschiedenen Alignment-Medien. Die entsprechenden Zahlenwerte befinden sich im Anhang in Tabelle 7.104 und Tabelle 7.105. <i>cl</i> : crosslinked; LTD: low-temperature domain; MTD: medium-temperature domain; HTD: high-temperature domain.	138
Abbildung 4.61	Mittlere <b>GCB</b> -Werte der A) homochiralen Tensorenvergleiche der Medien untereinander („Inter-Medien Vergleich“) und B) heterochiralen Tensorenvergleiche für die Enantiomere von IPC (Enantiodifferenzierung). Schwarz: vorliegenden Dissertation; Grün: Literatur. <sup>[70, 73, 104]</sup>	139
Abbildung 4.62	<b>GCB</b> -Matrix, dargestellt als Farbkontur-Abbildung, der <i>Alignment-Tensoren</i> der Enantiomere von $\alpha$ -Pinen <b>74</b> in verschiedenen Alignment-Medien. Die entsprechenden Zahlenwerte befinden sich im Anhang in Tabelle 7.110 und Tabelle 7.111.	140
Abbildung 4.63	Mittlere <b>GCB</b> -Werte der A) homochiralen Tensorenvergleiche der Medien untereinander („Inter-Medien Vergleich“) und B) heterochiralen Tensorenvergleiche für die Enantiomere von $\alpha$ -Pinen (Enantiodifferenzierung).	141
Abbildung 4.64	A) Strukturformel, Atom-Nummerierung, sowie Strukturmodell von (-)-Menthol (-)- <b>75</b> . B) Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-Menthol (-)- <b>75</b> in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Val</b> (rot, poly- <b>5-6-56</b> ; 17.1 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 65$ Hz) und in einer LLC-Phase von <b>PPA-D-Val</b> (blau, poly- <i>ent</i> - <b>5-5-57</b> ; 17.3 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 65$ Hz). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. C) Zugehörige Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und der zurückgerechneten Kopplungen. Farben wie zuvor. <sup>[202]</sup>	143
Abbildung 4.65	Strukturformel, Atom-Nummerierung, sowie Strukturmodell von 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden- $\beta$ -D-fructopyranose <b>76</b> .	144
Abbildung 4.66	A) Superposition zweier CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz) des Alkohols <b>76</b> in LLC-Phasen von <b>PPA-L-Val</b> bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen. In rot: poly- <b>5-4-59</b> , 300 K, 16.8 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 57$ Hz. In blau: poly- <b>5-6-62</b> , 295 K, $c = 14.9$ % (w/w), $\Delta\nu_Q = 36$ Hz. B) Balkendiagramm der Kopplungen von <b>76</b> in der LLC-Phase von	

	<b>PPA-L-Val</b> (rot, poly- <b>5-6-62</b> ; 14.9 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 36$ Hz) und in einer LLC-Phase von <b>PPA-D-Val</b> (blau, poly- <i>ent</i> - <b>5-3-61</b> ; 14.5 % (w/w), 295 K, $\Delta\nu_Q = 31$ Hz). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. <sup>[202]</sup> .....	145
Abbildung 4.67	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{exp}$ und der zurückgerechneten Kopplungen von Analyt <b>76</b> in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Val</b> (rot, poly- <b>5-6-62</b> ; 14.9 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 36$ Hz) und in einer LLC-Phase von <b>PPA-D-Val</b> (blau, poly- <i>ent</i> - <b>5-3-61</b> ; 14.5 % (w/w), 295 K, $\Delta\nu_Q = 31$ Hz). Obere Reihe unter Berücksichtigung aller Kopplungen. Untere Reihe unter Vernachlässigung der Kopplung C2/H2. Die oben grün markierten Kopplungen wurden unten .....	146
Abbildung 4.68	Strukturformeln, Atom-Nummerierung, sowie Strukturmodell von (-)-Campher (-)- <b>77</b> . Die Protonen, welche <i>cis</i> zur Dimethylmethylen stehen tragen den Index „C“, die <i>trans</i> -ständigen entsprechend den Index „T“ .....	147
Abbildung 4.69	Superposition zweier CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz) von (+)-Campher (+)- <b>77</b> in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Val</b> (blau, poly- <b>5-7-65</b> , 300 K, 17.8 % (w/w), $\Delta\nu_Q = 73$ Hz) und in isotroper Lösung (CDCl <sub>3</sub> , schwarz). <sup>[202]</sup> .....	147
Abbildung 4.70	Links: Balkendiagramm der Kopplungen in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Val</b> von (+)-Campher (rot, poly- <b>5-7-65</b> , 17.8 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 73$ Hz) und (-)-Campher (blau, poly- <b>5-7-66</b> , 18.0 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 81$ Hz). Die Kopplungen von (+)-Campher wurden auf das Verhältnis der Quadrupolaufspaltungen normiert. Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. Rechts: Zugehörige Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{exp}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{calc}$ . Farben wie oben. <sup>[202]</sup> .....	148
Abbildung 4.71	Strukturformeln und Atom-Nummerierung von (+)-Carvon (+)- <b>78</b> .....	148
Abbildung 4.72	Konformere des Carvons. ....	149
Abbildung 4.73	A) Balkendiagramm der Kopplungen von (+)-Carvon in einer LLC-Phase von <b>PPA-D-Val</b> (rot, poly- <i>ent</i> - <b>5-3-67</b> , 17.5 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 63$ Hz) und (-)-Carvon (blau, poly- <i>ent</i> - <b>5-3-68</b> , 17.6 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 70$ Hz). Die Kopplungen von (+)-Carvon wurden auf das Verhältnis der Quadrupolaufspaltungen normiert. Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. B) Zugehörige Verläufe des Q-Factors (durchgezogene Linie) und des Regressionskoeffizienten R (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit des Molenbruchs x von Konformer <b>78-2</b> innerhalb des Konformeren Ensembles. Die eingezeichneten Balken kennzeichnen den Optimum-Bereich des Konformeren-Ensembles. Farbcodierung wie bei A). <sup>[202]</sup> .....	150
Abbildung 4.74	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{exp}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{calc}$ von (+)-Carvon in einer LLC-Phase von <b>PPA-D-Val</b> (rot, poly- <i>ent</i> - <b>5-3-67</b> , 17.5 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 63$ Hz; <b>78-1/78-2</b> = 69/31) und (-)-Carvon (blau, poly- <i>ent</i> - <b>5-3-68</b> , 17.6 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 70$ Hz; <b>78-1/78-2</b> = 59/41). <sup>[202]</sup> .....	151
Abbildung 4.75	Strukturformeln und Atom-Nummerierung von (-)-Perillaaldehyd (-)- <b>79</b> . ....	151
Abbildung 4.76	Konformere von (-)-Perillaaldehyd (-)- <b>79</b> . ....	152
Abbildung 4.77	Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-Perillaaldehyd (-)- <b>79</b> in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Val</b> (rot, poly- <b>5-8-72</b> ; 17.0 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 54$ Hz) und in einer LLC-Phase von <b>PPA-D-Val</b> (blau, poly- <i>ent</i> - <b>5-4-71</b> ; 16.6 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 34$ Hz). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. Die Kopplungen in <b>PPA-D-Val</b> wurden auf das Verhältnis der Quadrupolaufspaltungen normiert. <sup>[202]</sup> .....	152
Abbildung 4.78	Ternäres Konturdiagramm zur Abhängigkeit des Q-Faktors von der Komposition des Konformeren-Ensembles unter Berücksichtigung dreier Konformere (Inkrementierung in 1 %-Schritten) von (-)-Perillaaldehyd	

	(-)- <b>79</b> in A) einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Val</b> (poly- <b>5-8-72</b> ; 17.0 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 54$ Hz) und B) in einer LLC-Phase von <b>PPA-D-Val</b> (poly- <b>ent-5-4-71</b> ; 16.6 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 34$ Hz). Der rote Punkt kennzeichnet die Zusammensetzung die dem niedrigsten Q-Faktor entspricht. <sup>[202]</sup> ..... 153
Abbildung 4.79	Ergebnis der MCST-Analyse unter exklusiver Berücksichtigung der Hauptkonformere von (-)- <b>79</b> . Verläufe des Q-Factors (durchgezogene Linie) und des Regressionskoeffizienten R (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit des Molenbruchs von Konformer (-)- <b>79-1B</b> innerhalb des Konformer-Ensembles von (-)-Perillaaldehyd (-)- <b>79</b> in <b>PPA-L-Val</b> (rot, poly- <b>5-8-72</b> ; 17.0 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 54$ Hz) und in einer LLC-Phase von <b>PPA-D-Val</b> (blau, poly- <b>ent-5-4-71</b> ; 16.6 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 34$ Hz). Die eingezeichneten Balken kennzeichnen den Optimum-Bereich des Konformer-Ensembles. <sup>[202]</sup> ..... 154
Abbildung 4.80	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{exp}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{calc}$ von (-)-Perillaaldehyd (-)- <b>79</b> in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Val</b> (rot, poly- <b>5-8-72</b> ; 17.0 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 54$ Hz; <b>79-1B/79-2B</b> = 23/77) und in einer LLC-Phase von <b>PPA-D-Val</b> (blau, poly- <b>ent-5-4-71</b> ; 16.6 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 34$ Hz; <b>79-1B/79-2B</b> = 29/71). <sup>[202]</sup> ..... 155
Abbildung 4.81	Strukturformel und Atom-Nummerierung von (-)- $\beta$ -Caryophyllen (-)- <b>80</b> . ..... 155
Abbildung 4.82	A) Strukturmodell von (-)- $\beta$ -Caryophyllen (-)- <b>80</b> . B) Balkendiagramm der Kopplungen von (-)- $\beta$ -Caryophyllen (-)- <b>80</b> in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Val</b> (rot, poly- <b>5-8-73</b> ; 21.0 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 110$ Hz) und in einer LLC-Phase von <b>PPA-D-Val</b> (blau, poly- <b>ent-5-3-75</b> ; 18.1 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 84$ Hz). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. Die Kopplungen in <b>PPA-D-Val</b> wurden auf das Verhältnis der Quadrupolaufspaltungen normiert. C) Zugehörige Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{exp}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{calc}$ . Farbcodierung wie oben. <sup>[202]</sup> ..... 156
Abbildung 4.83	Strukturformel und Atom-Nummerierung von (-)-Perillasäure (-)- <b>81</b> . ..... 157
Abbildung 4.84	Konformere von (-)-Perillasäure (-)- <b>81</b> . ..... 158
Abbildung 4.85	A) Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-Perillasäure (-)- <b>81</b> in einer LLC-Phase von <b>PPA-D-Val</b> (rot, poly- <b>ent-5-5-77</b> , 15.0 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 26$ Hz) und <b>PPA-L-Val</b> (blau, poly- <b>5-8-78</b> , 15.1 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 47$ Hz). Die Kopplungen von der Messung in <b>PPA-D-Val</b> wurden auf das Verhältnis der Quadrupolaufspaltungen normiert. Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. B) Zugehörige Verläufe des Q-Factors (durchgezogene Linie) und des Regressionskoeffizienten R (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit des Molenbruchs von Konformer <b>81-1B</b> innerhalb des Konformer-Ensembles. Die eingezeichneten Balken kennzeichnen den Optimum-Bereich des Konformer-Ensembles. <sup>[202]</sup> ..... 159
Abbildung 4.86	Korrelation der experimentellen Kopplungen $D_{exp}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{calc}$ von (-)-Perillasäure (-)- <b>81</b> in einer LLC-Phase von <b>PPA-D-Val</b> (rot, poly- <b>ent-5-5-77</b> , 15.0 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 26$ Hz, <b>81-1B/81-2B</b> = 82/18) und <b>PPA-L-Val</b> (blau, poly- <b>5-8-78</b> , 15.1 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 47$ Hz, <b>81-1B/81-2B</b> = 99/1)). <sup>[202]</sup> ..... 160
Abbildung 4.87	Strukturformel und Atom-Nummerierung von (-)-Strychnin (-)- <b>21</b> . ..... 160
Abbildung 4.88	A) Strukturmodell von (-)-Strychnin (-)- <b>21</b> . B) Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-Strychnin (-)- <b>21</b> in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Val</b> (blau, poly- <b>5-4-79</b> ; 18.0 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 57$ Hz) und in einer LLC-Phase von <b>PPA-D-Val</b> (rot, poly- <b>ent-5-2-80</b> 18.0 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 54$ Hz). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. C) Zugehörige Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{exp}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{calc}$ . Farbcodierung wie oben. <sup>[202]</sup> ..... 161

Abbildung 4.89	GCB-Matrix, dargestellt als Farbkontur-Abbildung, der <i>Alignment-Tensoren</i> von (-)-Strychnin (-)- <b>21</b> in verschiedenen Alignment-Medien. Die entsprechenden Zahlenwerte befinden sich im Anhang in Tabelle 7.122. <sup>[68-69, 77, 100, 107, 109]</sup> .....	162
Abbildung 4.90	<sup>1</sup> H-NMR-Spektren (500 MHz, 300K, CDCl <sub>3</sub> ) von (-)-Strychnin (-)- <b>21</b> aus dem Chemikalienhandel (rot) und nach der Rückgewinnung (blau). Die Pfeile markieren die vorhandenen Verunreinigungen. ....	163
Abbildung 4.91	Strukturformel und Atom-Nummerierung von (-)-Nicotin (-)- <b>82</b> . ....	164
Abbildung 4.92	Konformere von (-)-Nicotin (-)- <b>82</b> . ....	164
Abbildung 4.93	A) CLIP-HSQC-NMR-Spektrum (500 MHz, 300 K) von (-)-Nicotin (-)- <b>82</b> in isotroper Lösung (CDCl <sub>3</sub> ). In rot sind 2D-Spuren eingetragen. B) Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-Nicotin (-)- <b>82</b> in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Val</b> (rot, poly- <b>5-6-85</b> ; 17.5 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 56$ Hz) und in einer LLC-Phase von <b>PPA-D-Val</b> (blau, poly- <b>ent-5-3-84</b> 17.5 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 57$ Hz). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. <sup>[202]</sup> .....	165
Abbildung 4.94	Verläufe des Q-Factors (durchgezogene Linie) und des Regressionskoeffizienten R (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit des Molenbruchs von Konformer <b>82-1</b> innerhalb des Konformeren-Ensembles von (-)-Nicotin (-)- <b>82</b> . Links: Gesamter Molenbruch-Bereich. Rechts: Spreizung des Optimum-Bereichs. Die eingezeichneten Balken kennzeichnen den Optimum-Bereich des Konformeren-Ensembles. ....	166
Abbildung 4.95	NEWMAN-artige Projektion der Konformere 1 und 2 des Nicotins <b>82</b> , sowie Auswirkung einer virtuellen Vermischung (1:1) dieser Konformere. ....	166
Abbildung 4.96	Korrelation der experimentellen Kopplungen $D_{exp}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{calc}$ von (-)-Nicotin (-)- <b>82</b> in einer LLC-Phase von <b>PPA-D-Val</b> (blau, poly- <b>ent-5-3-84</b> , 17.5 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 57$ Hz; $x(\mathbf{82-1})/x(\mathbf{82-2}) = 90/10$ ) und <b>PPA-L-Val</b> (rot, poly- <b>5-6-85</b> , 17.5 % (w/w); $\Delta\nu_Q = 56$ Hz; $x(\mathbf{82-1})/x(\mathbf{82-2}) = 92/8$ ). <sup>[202]</sup> .....	167
Abbildung 4.97	Strukturformel, Atom-Nummerierung, sowie Strukturmodell von (-)-Cytisin (-)- <b>83</b> . ....	168
Abbildung 4.98	Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-Cytisin (-)- <b>83</b> in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Val</b> (rot, poly- <b>5-6-86</b> ; 17.4 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 80$ Hz) und in einer LLC-Phase von <b>PPA-D-Val</b> (blau, poly- <b>ent-5-4-87</b> 17.7 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 80$ Hz). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. <sup>[202]</sup> .....	168
Abbildung 4.99	Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{exp}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{calc}$ für (-)-Cytisin (-)- <b>83</b> . Farbcodierung: In Rot <b>PPA-L-Val</b> (poly- <b>5-6-86</b> ; 17.4 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 80$ Hz) und in Blau <b>PPA-D-Val</b> (poly- <b>ent-5-4-87</b> 17.7 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 80$ Hz). <sup>[202]</sup> .....	169
Abbildung 4.100	Strukturformel und Atom-Nummerierung von (-)-Sparteinein (-)- <b>84</b> . ....	169
Abbildung 4.101	Konformere von (-)-Sparteinein <b>84</b> . ....	170
Abbildung 4.102	A) Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-Sparteinein (-)- <b>84</b> in einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Val</b> (blau, poly- <b>5-7-91</b> ; 19.1 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 96$ Hz) und in einer LLC-Phase von <b>PPA-D-Val</b> (rot, poly- <b>ent-5-4-90</b> 18.6 % (w/w), 300 K, $\Delta\nu_Q = 95$ Hz). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. B) Verläufe des Q-Factors (durchgezogene Linie) und des Regressionskoeffizienten R (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit des Molenbruchs von Konformer <b>84-1</b> innerhalb des Konformeren Ensembles. Farbcodierung wie oben. Die eingezeichneten Balken kennzeichnen den Optimum-Bereich des Konformeren-Ensembles. C) Zugehörige Korrelationen der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{exp}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{calc}$ . Farbcodierung wie oben. <sup>[202]</sup> .....	171

Abbildung 4.103	Übersicht der <b>GCB</b> -Werte der, in der vorliegenden Dissertation in LLC-Phasen von <b>PPA-L/D-Val</b> untersuchten, Analyten. Rot eingefärbt sind jene Analyten, welche als Wasserstoffbrücken-Donor auftreten können und deren Enantiomere stark differenziert werden. ....	173
Abbildung 4.104	Strukturformeln und Atom-Nummerierung der von KÖCK ET AL. isolierten Meroditerpene <b>85</b> und <b>86</b> . ....	174
Abbildung 4.105	Historischer Überblick der widersprüchlichen Angaben zur Konfiguration im Bicyclo[4.3.0]nonan-System (rot eingefärbt) am Beispiel einiger Meroditerpene. ....	175
Abbildung 4.106	Strukturformel und Atom-Nummerierung des 4 <i>H</i> -Indenon-Derivats <b>93</b> . ....	176
Abbildung 4.107	Flussdiagramm zum Vorgehen bei der Konformationsanalyse der Verbindungen <b>93</b> , <b>85</b> und <b>86</b> . ....	177
Abbildung 4.108	<i>Trans</i> -Konformere des 4 <i>H</i> -Indenon-Derivats <i>trans</i> - <b>93</b> . ....	177
Abbildung 4.109	A) Verläufe des Q-Factors (durchgezogene Linie) und des Regressionskoeffizienten R (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit des Molenbruchs von Konformer <i>trans</i> - <b>93</b> -1 innerhalb des Konformer-Ensembles und in Abhängigkeit der diastereotopen Zuordnung der Protonen an C14. Rot: Zuordnung 1.1; Blau: Zuordnung 2.1. B) Verläufe des Q-Factors in Abhängigkeit des Molenbruchs von Konformer <i>trans</i> - <b>93</b> -1 innerhalb des Konformer-Ensembles und in Abhängigkeit der diastereotopen Zuordnung der Protonen an C14, sowie der diastereotopen Zuordnung der beiden Methylgruppen C16 und C17. Die Inkrementierung wurde für A) und B) in Schritten zu 1 % durchgeführt. ....	179
Abbildung 4.110	Korrelationen der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{\text{calc}}$ für die Strukturen des 4 <i>H</i> -Indenon-Derivats <i>trans</i> - <b>93</b> . Farbcodierung: Rot: Zuordnung 1.1; Blau: Zuordnung 2.1 (s. Tabelle 4.7). ....	180
Abbildung 4.111	<i>Cis</i> -Konformere des 4 <i>H</i> -Indenon-Derivats <i>cis</i> - <b>93</b> , sowie die stärkste zugehörige Korrelation von experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und den zurückgerechneten Kopplungen $D_{\text{calc}}$ . Es wurden die experimentellen Kopplungen aus Tabelle 7.96 verwendet. ....	180
Abbildung 4.112	Strukturformel und Atom-Nummerierung von Chroman-2 <b>85</b> . ....	181
Abbildung 4.113	Konformere von Chroman-2 <b>85</b> . ....	182
Abbildung 4.114	Verlauf des Q-Faktors (durchgezogene Linie) und des Regressionskoeffizienten R (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit des Konformer-Ensembles für Chroman-2 <b>85</b> . Sortierung nach aufsteigendem Q-Faktor. Links: Übersicht über alle 1771 Konformer-Ensembles. Rechts: Übersicht über die dreißig Ensembles mit der stärksten Korrelation. Die gestapelten Balken geben die jeweilige Zusammensetzung des Konformer-Ensembles an. ....	183
Abbildung 4.115	Korrelationen der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{\text{calc}}$ für das beste Struktur-Ensemble bei Verwendung der Strukturen von A) Chroman-2 <b>85</b> und B) des C-3-Epimers Chroman-4 <b>86</b> . Es wurden die experimentellen Kopplungen aus Tabelle 7.98 verwendet. ....	184
Abbildung 4.116	Strukturformel und Atom-Nummerierung von Chroman-2 <b>86</b> . ....	184
Abbildung 4.117	Konformere von Chroman-4 <b>86</b> . ....	185
Abbildung 4.118	Verlauf des Q-Faktors (durchgezogene Linie) und des Regressionskoeffizienten R (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit des Konformer-Ensembles für Chroman-4 <b>86</b> . Sortierung nach aufsteigendem Q-Faktor. Links: Übersicht über alle 1771 Konformer-Ensembles. Rechts: Übersicht über die dreißig Ensembles mit der stärksten Korrelation. Die gestapelten	



	Balken geben die jeweilige Zusammensetzung des Konformer-Ensembles an. ....	186
Abbildung 4.119	Korrelationen der experimentell bestimmten Kopplungen $D_{\text{exp}}$ und der zurückgerechneten Kopplungen $D_{\text{calc}}$ für die Strukturen von A) Chroman-4 <b>86</b> und B) des C-3-Epimers Chroman-2 <b>85</b> . Es wurden die experimentellen Kopplungen aus Tabelle 7.100 verwendet.....	187
Abbildung 4.120	Korrekte relative und absolute Konfiguration der in dieser Dissertation untersuchten Meroditerpene <b>93</b> , <b>85</b> und <b>86</b> .....	189
Abbildung 5.1	Polymere, die unter Variation des Aromaten (poly- <b>32</b> ) oder Variation des C-terminalen Aminosäure-Substituenten (poly- <b>34</b> und poly- <b>35</b> ) hergestellt wurden. Die konzeptionelle Leitstruktur stellte <b>PPA-L-Val</b> dar. ....	192
Abbildung 5.2	Im Rahmen der vorliegenden Dissertation produzierte Gel-Typen. ....	193
Abbildung 5.3	Polymere, die unter Variation der Aminosäure im Rahmen dieser Dissertation hergestellt und untersucht wurden. ....	194
Abbildung 5.4	Zusammenfassung der CD-spektroskopischen Befunde der in Chloroform gelösten Polymere mit variiertem aliphatischer Aminosäure. Pfeile kennzeichnen den ermittelten Helix-Drehsinn. $[\Theta]_{T,\lambda}$ : Molare Elliptizität bei gegebener Temperatur und Wellenlänge. $\Delta[\Theta]_A/\Delta T$ : Abnahme der Molaren Elliptizität mit der Temperatur. ....	194
Abbildung 5.5	Zusammenhang zwischen kritischer Konzentration ( $c_{\text{krit}}$ ), der Orientierungsstärke und dem sterischen Anspruch der Aminosäure-Seitenketten der LLC-Phasen von aliphatischen Aminosäure-substituierten Poly(phenylacetylenen). ....	196
Abbildung 5.6	Überblick der ermittelten <b>GCB</b> -Werte für die heterochiralen Tensoren-Vergleiche von IPC (rot) und $\alpha$ -Pinen (schwarz) in den verschiedenen LLC-Phasen. ....	197
Abbildung 5.7	Übersicht der <b>GCB</b> -Werte der, in der vorliegenden Dissertation in LLC-Phasen von <b>PPA-L/D-Val</b> untersuchten, Analyten. Rot eingefärbt sind jene Analyten, welche als Wasserstoffbrücken-Donor auftreten können und deren Enantiomere stark differenziert werden.....	199
Abbildung 5.8	Copolymere Struktur als potentiell DMSO-kompatible LLC-Phase. ....	201
Abbildung 5.9	Achirales Monomer <b>95</b> zur gangselektiven Polymerisation. ....	202
Abbildung 5.10	Umgepolte Analyten <b>96</b> und <b>97</b> . ....	203
Abbildung 6.1	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.00 mg/250 mL $\text{CHCl}_3$ ) von poly- <b>28-1</b> . ....	251
Abbildung 6.2	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 4.92 mg/500 mL $\text{CHCl}_3$ ) von poly- <b>5-1</b> . ....	251
Abbildung 6.3	GPC-Chromatogramm (links, Eluent DCM) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 6.54 mg/500 mL $\text{CHCl}_3$ ) von poly- <b>31-1</b> . ....	252
Abbildung 6.4	GPC-Chromatogramm (links, Eluent DCM) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.80 mg/250 mL $\text{CHCl}_3$ ) von poly- <b>29-1</b> . ....	253
Abbildung 6.5	GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 4.1 mg/250 mL $\text{CHCl}_3$ ) von poly- <b>30-1</b> . ....	253
Abbildung 6.6	GPC-Chromatogramm (links, Eluent DMF/0.5 w-% LiCl) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.71 mg/250 mL DMSO) von poly- <b>34</b> . ....	254

Abbildung 6.7	GPC-Chromatogramm (links, Eluent DMF/0.5 w-% LiCl) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 4.42 mg/250 mL DMSO) von poly- <b>35-2</b> .....	255
Abbildung 6.8	GPC-Chromatogramm (links, Eluent DCM) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 4.1mg/250 mL THF) von poly- <b>5-co-37-8</b> .....	257

---

## Verzeichnis der Schemata

---

Schema 2.1	Polymerisationsbeispiele zur Verdeutlichung des Substrat-Katalysator-Matchings.....	40
Schema 2.2	Mögliche Isomerisierungs- (Pfad <b>A</b> ) und Abbaumechanismen (Pfad <b>B</b> ).....	44
Schema 2.3	Helix-Induktion in einem achiralen Polymer durch Zugabe eines chiralen Amins. ....	46
Schema 4.1	Allgemeine Retrosynthese zu den Monomeren <b>5</b> , sowie <b>28-31</b> . ....	62
Schema 4.2	Synthese des Benzoesäurederivats <b>16</b> . ....	63
Schema 4.3	Synthesen der Aminosäureester <b>44-47</b> , sowie missglückte Darstellung des Esters <b>48</b> . ....	64
Schema 4.4	CDI-vermittelte Amid-Kupplung zur Synthese der Monomere <b>5, 28, 29</b> und <b>31</b> . ....	65
Schema 4.5	Synthese des Aktivesters <b>53</b> und dessen Kristallstruktur.....	66
Schema 4.6	Kupplung des Aktivesters mit <i>tert</i> -Leucin <b>27</b> zu Amid <b>54</b> . ....	66
Schema 4.7	Versuch der Synthese des Monomers <b>30</b> . ....	67
Schema 4.8	Veresterung von Amid <b>54</b> zu Monomer <b>30</b> . ....	68
Schema 4.9	Retrosynthetische Analyse der Monomers <b>32</b> . ....	68
Schema 4.10	Synthese des Anthracen-Derivats <b>59</b> . ....	69
Schema 4.11	Synthesesequenz zum Monomer <b>32</b> ausgehend von Anthracenderivat <b>59</b> . ....	70
Schema 4.12	Synthese des Monomers <b>34</b> . ....	72
Schema 4.13	Synthesen der Monomere <b>33</b> und <b>35</b> , ausgehend von Amid <b>34</b> . ....	72
Schema 4.14	Retrosynthetische Analyse des Monomers <b>37</b> . ....	74
Schema 4.15	Synthese des Amids <b>67</b> . ....	74
Schema 4.16	Zweistufe Synthesesequenz zur Herstellung des Ethers <b>70</b> , ausgehend von Propandiol <b>68</b> . ....	75
Schema 4.17	Nukleophile Substitution zum Monomer <b>37</b> . ....	75
Schema 4.18	Polymerisationen der Monomere <b>5</b> , sowie <b>28 - 31</b> . ....	76
Schema 4.19	Polymerisation der Monomere <b>34</b> und <b>35</b> . ....	83
Schema 4.20	Copolymerisationen der Monomere <b>5</b> und <b>37</b> . ....	86
Schema 4.21	Quervernetzende radikalische Polymerisation der Styrol-Einheiten in poly- <b>5-co-37</b> . ....	90
Schema 4.22	Vernetzung von poly- <b>5-co-37</b> mit Styrol <b>72</b> . ....	92
Schema 4.23	Deuterierung des Acetylens <b>16</b> . ....	119



Schema 4.24	Amidkupplung nach verschiedenen Varianten zum deuterierten Monomer <b>31-d<sub>1</sub></b> . ....	119
Schema 5.1	Copolymerisation der Monomere <b>5</b> und <b>37</b> . ....	192
Schema 5.2	Umgepolte Poly(arylacetylene) auf Basis von A) Serin ( <b>PPA-L-Ser</b> ) und Tyrosin ( <b>PPA-L-Tyr</b> ) und B) einem Salicylsäurederivat <b>98 (PSaliA-L-Val)</b> . ....	204

# Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1	Auswahl einiger auf dem SAG-Prinzip basierenden Alignment-Medien. Sortierung chronologisch nach Publikationsdatum. Cl: crosslinked; c: covalent; nc: non-covalent; *: chiral und nicht racemisch.....	28
Tabelle 2.2	Auswahl einiger flüssigkristalliner Alignment-Medien. Sortierung chronologisch nach Publikationsdatum. ....	36
Tabelle 4.1	Übersicht über die Feed-Zusammensetzung der hergestellten Copolymerisate von <b>5</b> und <b>37</b> . ....	87
Tabelle 4.2	Übersicht der durchgeführten Vergelungen und zugehörige experimentelle Rahmenbedingungen. ....	91
Tabelle 4.3	Kritische Konzentration $c_{krit}$ verschiedener Chargen von <b>PPA-L-Val</b> (poly- <b>5</b> ) und zugehörige analytische Daten. ....	95
Tabelle 4.4	Gesamtkopplungskonstanten T und die daraus berechnete Werte zur Vorzeichen-bestimmung der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung einer LLC-Phase von <b>PPA-L-Phe</b> . (16.1 % (w/w); poly- <b>31-1-42</b> ). ....	121
Tabelle 4.5	Mittlere <b>GCB</b> -Werte der Alignment-Tensoren der Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von <b>PPA-L-Phe</b> . ....	126
Tabelle 4.6	Übersicht der kritischen Konzentration in Chloroform (300 K) der LLC-Phasen der hergestellten Poly(acetylene). ....	136
Tabelle 4.7	Übersicht über chemischen Verschiebungen, sowie die diastereotope Zuordnung für <i>trans</i> - <b>93</b> . Die Zuordnungen variieren in der diastereotopen Zuordnung der Protonen an C14 und der beiden Methylgruppen an C15 (C16/17). ....	178
Tabelle 4.8	Übersicht über die chemischen Verschiebungen $\delta$ , sowie die diastereotope Zuordnung für die beiden untersuchten Chromane <b>85</b> und <b>86</b> . ....	188
Tabelle 6.1	Übersicht über alle hergestellten Polymere samt zugehöriger analytischer Daten .....	258
Tabelle 6.2	Übersicht über alle hergestellten Polymere samt zugehöriger analytischer Daten .....	259
Tabelle 6.3	Übersicht über Synthesebedingungen zur Herstellung der Gele durch quervernetzende Homopolymerisation der hergestellten Makromonomere. ....	260
Tabelle 6.4	Übersicht über Synthesebedingungen zur Herstellung der Gele durch quervernetzende Copolymerisation der Copolymere mit Styrol. ....	260
Tabelle 6.5	Zusammensetzung der anisotropen LLC-Phasen. ....	262
Tabelle 6.6	Zusammensetzung der anisotropen SAG-Proben. ....	264
Tabelle 7.1	Numerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen $\delta$ , sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen für (+/-)-IPC. ....	265
Tabelle 7.2	Kopplungen von (+)-IPC ((+)- <b>73</b> ) in poly- <b>5-1-8</b> bei 300 K. ....	265
Tabelle 7.3	Kopplungen von (-)-IPC ((-)- <b>73</b> ) in poly- <b>5-1-10</b> bei 300 K. ....	265
Tabelle 7.4	Kopplungen von (+)-IPC ((+)- <b>73</b> ) in poly- <b>5-1-11</b> bei 300 K. ....	266
Tabelle 7.5	Kopplungen von (+)-IPC (+)- <b>73</b> in poly- <b>5-1-12</b> bei 300 K. ....	266
Tabelle 7.6	Kopplungen von (-)-IPC ((-)- <b>73</b> ) in poly- <b>5-1-13</b> bei 300 K. ....	266
Tabelle 7.7	Kopplungen von (+)-IPC (+)- <b>73</b> in poly- <b>5-2-14</b> bei 300 K. ....	266
Tabelle 7.8	Kopplungen von (-)-IPC ((-)- <b>73</b> ) in poly- <i>ent</i> - <b>5-1-15</b> bei 300 K. ....	266

Tabelle 7.9	Kopplungen von (-)-IPC ((-)- <b>73</b> ) in poly- <b>29</b> -1-28 bei 300 K. ....	266
Tabelle 7.10	Kopplungen von (+)-IPC ((+)- <b>73</b> ) in poly- <b>29</b> -1-29 bei 300 K. ....	267
Tabelle 7.11	Kopplungen von (-)-IPC ((-)- <b>73</b> ) in poly- <b>29</b> -1-30 bei 300 K. ....	267
Tabelle 7.12	Kopplungen von (+)-IPC ((+)- <b>73</b> ) in poly- <b>31</b> -1-42 bei 303 K. ....	267
Tabelle 7.13	Kopplungen von (+)-IPC ((+)- <b>73</b> ) in poly- <b>31</b> -1-42 bei 316 K. ....	267
Tabelle 7.14	Kopplungen von (+)-IPC ((+)- <b>73</b> ) in poly- <b>31</b> -1-42 bei 288 K. ....	267
Tabelle 7.15	Kopplungen von (+)-IPC ((+)- <b>73</b> ) in poly- <b>31</b> -1-42 bei 300 K. ....	267
Tabelle 7.16	Kopplungen von (-)-IPC ((-)- <b>73</b> ) in poly- <b>31</b> -1-43 bei 297 K. ....	268
Tabelle 7.17	Kopplungen von (-)-IPC ((-)- <b>73</b> ) in poly- <b>31</b> -1-43 bei 312 K. ....	268
Tabelle 7.18	Kopplungen von (-)-IPC ((-)- <b>73</b> ) in poly- <b>31</b> -1-43 bei 274 K. ....	268
Tabelle 7.19	Kopplungen von (-)-IPC ((-)- <b>73</b> ) in poly- <b>31</b> -1-44 bei 300 K. ....	268
Tabelle 7.20	Kopplungen von (-)-IPC ((-)- <b>73</b> ) in poly- <b>31</b> -1-45 bei 316 K. ....	268
Tabelle 7.21	Kopplungen von (+)-IPC ((+)- <b>73</b> ) in poly- <b>31</b> -1-46 bei 285 K. ....	268
Tabelle 7.22	Kopplungen von (-)-IPC ((-)- <b>73</b> ) in poly- <b>31</b> -1-45 bei 300 K. ....	269
Tabelle 7.23	Kopplungen von (+)-IPC ((+)- <b>73</b> ) in poly- <b>31</b> -1-46 bei 300 K. ....	269
Tabelle 7.24	Kopplungen von (-)-IPC ((-)- <b>73</b> ) in cl- <b>72</b> -co-poly- <b>5</b> -co- <b>37</b> -4-1-1 bei 300 K. ....	269
Tabelle 7.25	Kopplungen von (+)-IPC ((+)- <b>73</b> ) in cl- <b>72</b> -co-poly- <b>5</b> -co- <b>37</b> -4-1-2 bei 300 K. ....	269
Tabelle 7.26	Kopplungen von (-)-IPC ((-)- <b>73</b> ) in cl- <b>72</b> -co-poly- <b>5</b> -co- <b>37</b> -4-1-3 bei 300 K. ....	269
Tabelle 7.27	Kopplungen von (+)-IPC ((+)- <b>73</b> ) in cl- <b>72</b> -co-poly- <b>5</b> -co- <b>37</b> -4-1-4 bei 300 K. ....	269
Tabelle 7.28	Kopplungen von (-)-IPC ((-)- <b>73</b> ) in cl- <b>72</b> -co-poly- <b>5</b> -co- <b>37</b> -4-3-5 bei 300 K. ....	270
Tabelle 7.29	Kopplungen von (+)-IPC ((+)- <b>73</b> ) in cl- <b>72</b> -co-poly- <b>5</b> -co- <b>37</b> -4-3-6 bei 300 K. ....	270
Tabelle 7.30	Kopplungen von (-)-IPC ((-)- <b>73</b> ) in cl- <b>72</b> -co-poly- <b>5</b> -co- <b>37</b> -4-5-7 bei 300 K. ....	270
Tabelle 7.31	Kopplungen von (+)-IPC ((+)- <b>73</b> ) in cl- <b>72</b> -co-poly- <b>5</b> -co- <b>37</b> -4-5-8 bei 300 K. ....	270
Tabelle 7.32	Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen $\delta$ , sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen für (+/-)- $\alpha$ -Pinen. ....	271
Tabelle 7.33	Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen ((-)- <b>74</b> ) in poly- <i>ent</i> - <b>5</b> -3-16 bei 300 K. ....	271
Tabelle 7.34	Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen ((-)- <b>74</b> ) in poly- <b>5</b> -6-17 bei 300 K. ....	271
Tabelle 7.35	Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen ((-)- <b>74</b> ) in poly- <b>5</b> -4-18 bei 300 K. ....	271
Tabelle 7.36	Kopplungen von (+)- $\alpha$ -Pinen ((+)- <b>74</b> ) in poly- <b>5</b> -4-19 bei 300 K. ....	271
Tabelle 7.37	Kopplungen von (+)- $\alpha$ -Pinen ((+)- <b>74</b> ) in poly- <b>28</b> -1-23 bei 300 K. ....	272
Tabelle 7.38	Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen ((-)- <b>74</b> ) in poly- <b>28</b> -1-24 bei 300 K. ....	272
Tabelle 7.39	Kopplungen von (+)- $\alpha$ -Pinen ((+)- <b>74</b> ) in poly- <b>28</b> -1-25 bei 300 K. ....	272
Tabelle 7.40	Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen ((-)- <b>74</b> ) in poly- <b>28</b> -1-26 bei 300 K. ....	272
Tabelle 7.41	Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen ((-)- <b>74</b> ) in poly- <b>29</b> -1-33 bei 300 K. ....	272
Tabelle 7.42	Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen ((-)- <b>74</b> ) in poly- <b>29</b> -1-33 bei 263 K. ....	272
Tabelle 7.43	Kopplungen von (+)- $\alpha$ -Pinen ((+)- <b>74</b> ) in poly- <b>29</b> -1-34 bei 300 K. ....	273
Tabelle 7.44	Kopplungen von (+)- $\alpha$ -Pinen ((+)- <b>74</b> ) in poly- <b>29</b> -1-34 bei 263 K. ....	273
Tabelle 7.45	Kopplungen von (+)- $\alpha$ -Pinen ((+)- <b>74</b> ) in poly- <b>29</b> -1-31 bei 263 K. ....	273

Tabelle 7.46	Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen ((-)- <b>74</b> ) in poly- <b>29-1-32</b> bei 300 K. ....	273
Tabelle 7.47	Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen ((-)- <b>74</b> ) in poly- <b>29-1-32</b> bei 263 K. ....	273
Tabelle 7.48	Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen $\delta$ , sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen für (+/-)-Menthol. ....	274
Tabelle 7.49	Kopplungen von (-)-Menthol ((-)- <b>75</b> ) in poly- <b>ent-5-3-6</b> bei 300 K. ....	274
Tabelle 7.50	Kopplungen von (-)-Menthol ((-)- <b>75</b> ) in poly- <b>5-8-55</b> bei 300 K. ....	274
Tabelle 7.51	Kopplungen von (-)-Menthol ((-)- <b>75</b> ) in poly- <b>ent-5-5-57</b> bei 300 K. ....	275
Tabelle 7.52	Kopplungen von (-)-Menthol ((-)- <b>75</b> ) in poly- <b>5-6-56</b> bei 300 K. ....	275
Tabelle 7.53	Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen $\delta$ , sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen für 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden- $\beta$ -D- fructopyranose. ....	276
Tabelle 7.54	Kopplungen von 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden- $\beta$ -D-fructo-pyranose. ( <b>76</b> ) in poly- <b>ent-5-4-59</b> bei 310 K. ....	276
Tabelle 7.55	Kopplungen von 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden- $\beta$ -D-fructo-pyranose. ( <b>76</b> ) in poly- <b>5-8-60</b> bei 300 K. ....	276
Tabelle 7.56	Kopplungen von 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden- $\beta$ -D-fructo-pyranose. ( <b>76</b> ) in poly- <b>ent-5-3-61</b> bei 295 K. ....	277
Tabelle 7.57	Kopplungen von 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden- $\beta$ -D-fructo-pyranose. ( <b>76</b> ) in poly- <b>5-6-62</b> bei 295 K. ....	277
Tabelle 7.58	Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen $\delta$ , sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen für Campher <b>77</b> . ....	278
Tabelle 7.59	Kopplungen von (-)-Campher ((-)- <b>77</b> ) in poly- <b>ent-5-4-63</b> bei 300 K. ....	278
Tabelle 7.60	Kopplungen von (+)-Campher ((+)- <b>77</b> ) in poly- <b>5-7-64</b> bei 300 K. ....	278
Tabelle 7.61	Kopplungen von (+)-Campher ((+)- <b>77</b> ) in poly- <b>5-7-65</b> bei 300 K. ....	278
Tabelle 7.62	Kopplungen von (-)-Campher ((-)- <b>77</b> ) in poly- <b>5-7-66</b> bei 300 K. ....	278
Tabelle 7.63	Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen $\delta$ , sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen für Carvon <b>78</b> . ....	279
Tabelle 7.64	Kopplungen von (+)-Carvon ((+)- <b>78</b> ) in poly- <b>ent-5-3-67</b> bei 300 K. ....	279
Tabelle 7.65	Kopplungen von (-)-Carvon ((-)- <b>78</b> ) in poly- <b>ent-5-3-68</b> bei 300 K. ....	279
Tabelle 7.66	Kopplungen von (-)-Carvon ((-)- <b>78</b> ) in poly- <b>5-7-69</b> bei 300 K. ....	279
Tabelle 7.67	Kopplungen von (+)-Carvon ((+)- <b>78</b> ) in poly- <b>5-7-70</b> bei 300 K. ....	279
Tabelle 7.68	Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen $\delta$ , sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen für Perillaaldehyd <b>79</b> . ....	280
Tabelle 7.69	Kopplungen von (-)-Perilla-aldehyd ((-)- <b>79</b> ) in poly- <b>ent-5-4-71</b> bei 300 K. ....	280
Tabelle 7.70	Kopplungen von (-)-Perilla-aldehyd ((-)- <b>79</b> ) in poly- <b>5-8-72</b> bei 300 K. ....	280
Tabelle 7.71	Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen $\delta$ , sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen für (-)- $\beta$ -Caryophyllen <b>80</b> . ....	281
Tabelle 7.72	Kopplungen von (-)- $\beta$ -Caryo-phyllen ((-)- <b>80</b> ) in poly- <b>5-8-73</b> bei 300 K. ....	281
Tabelle 7.73	Kopplungen von (-)- $\beta$ -Caryo-phyllen ((-)- <b>80</b> ) in poly- <b>ent-5-3-74</b> bei 300 K. ....	281
Tabelle 7.74	Kopplungen von (-)- $\beta$ -Caryo-phyllen ((-)- <b>80</b> ) in poly- <b>5-4-75</b> bei 292 K. ....	282
Tabelle 7.75	Kopplungen von (-)- $\beta$ -Caryo-phyllen ((-)- <b>80</b> ) in poly- <b>ent-5-2-76</b> bei 292 K. ....	282
Tabelle 7.76	Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen $\delta$ , sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen für (-)-Perillasäure <b>81</b> . ....	283
Tabelle 7.77	Kopplungen von (-)-Perillasäure ((-)- <b>81</b> ) in poly- <b>ent-5-5-77</b> bei 300 K. ....	283

Tabelle 7.78	Kopplungen von (-)-Perillasäure ((-)- <b>81</b> ) in poly- <b>5-8-78</b> bei 300 K. ....	283
Tabelle 7.79	Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen $\delta$ , sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen für (-)-Strychnin (-)- <b>21</b> . Werte sind der Literatur entnommen. <sup>[100]</sup> .....	284
Tabelle 7.80	Kopplungen von (-)-Strychnin ((-)- <b>21</b> ) in poly- <b>5-4-79</b> bei 300 K. ....	284
Tabelle 7.81	Kopplungen von (-)-Strychnin ((-)- <b>21</b> ) in poly- <i>ent</i> - <b>5-2-80</b> bei 300 K. ....	284
Tabelle 7.82	Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen $\delta$ , sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen für (-)-Nicotin (-)— <b>82</b> . ....	285
Tabelle 7.83	Kopplungen von (-)-Nicotin ((-)- <b>82</b> ) in poly- <b>5-8-82</b> bei 300 K. ....	285
Tabelle 7.84	Kopplungen von (-)-Nicotin ((-)- <b>82</b> ) in poly- <i>ent</i> - <b>5-4-83</b> bei 300 K. ....	285
Tabelle 7.85	Kopplungen von (-)-Nicotin ((-)- <b>82</b> ) in poly- <b>5-6-85</b> bei 300 K. ....	285
Tabelle 7.86	Kopplungen von (-)-Nicotin ((-)- <b>82</b> ) in poly- <i>ent</i> - <b>5-4-84</b> bei 300 K. ....	285
Tabelle 7.87	Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen $\delta$ , sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen für (-)-Cytisin (-)— <b>83</b> . ....	286
Tabelle 7.88	Kopplungen von (-)-Cytisin ((-)- <b>83</b> ) in poly- <b>5-6-86</b> bei 300 K. ....	286
Tabelle 7.89	Kopplungen von (-)-Cytisin ((-)- <b>83</b> ) in poly- <i>ent</i> - <b>5-4-87</b> bei 300 K. ....	286
Tabelle 7.90	Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen $\delta$ , sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen für (-)-Sparteine (-)— <b>84</b> . ....	287
Tabelle 7.91	Kopplungen von (-)-Sparteine ((-)- <b>84</b> ) in poly- <b>5-7-91</b> bei 300 K. ....	287
Tabelle 7.92	Kopplungen von (-)-Sparteine ((-)- <b>84</b> ) in poly- <i>ent</i> - <b>5-4-90</b> bei 300 K. ....	287
Tabelle 7.93	Kopplungen von (-)-Sparteine ((-)- <b>84</b> ) in poly- <b>5-7-89</b> bei 300 K. ....	288
Tabelle 7.94	Kopplungen von (-)-Sparteine ((-)- <b>84</b> ) in poly- <i>ent</i> - <b>5-3-88</b> bei 300 K. ....	288
Tabelle 7.95	Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen $\delta$ , sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen für das 4 <i>H</i> -Indenon-Derivat <b>93</b> . ....	289
Tabelle 7.96	Kopplungen von 4 <i>H</i> -Indenon-Derivat ( <b>93</b> ) in poly- <b>5-5-92</b> bei 293 K. ....	289
Tabelle 7.97	Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen $\delta$ , sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen für Chroman-2 <b>85</b> : ....	290
Tabelle 7.98	Kopplungen von Chroman-2 ( <b>85</b> ) in poly- <b>5-5-92</b> bei 293 K. ....	290
Tabelle 7.99	Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen $\delta$ , sowie isotrope $^1J_{CH}$ -Kopplungen für das Chroman-4 <b>86</b> : ....	291
Tabelle 7.100	Kopplungen von Chroman-4 ( <b>86</b> ) in poly- <b>5-5-92</b> bei 293 K. ....	291
Tabelle 7.101	<b>GCB</b> -Werte der Tensoren zu den Messungen beider Enantiomere von IPC <b>73</b> in LLC-Phasen von <b>PPA-L/D-Val</b> . ....	292
Tabelle 7.102	<b>GCB</b> -Werte der Tensoren zu den Messungen beider Enantiomere von IPC <b>73</b> in LLC-Phasen von <b>PPA-L-Abs</b> . ....	292
Tabelle 7.103	<b>GCB</b> -Werte der Tensoren zu den Messungen beider Enantiomere von IPC <b>73</b> in Gelen des Typen <b>PPA@PS</b> . ....	293
Tabelle 7.104	<b>GCB</b> -Werte der Tensoren zu den Messungen von (+)-IPC (+)- <b>73</b> in verschiedenen Alignment-Medien. <sup>[70, 73, 104]</sup> ....	294
Tabelle 7.105	<b>GCB</b> -Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-IPC (-)- <b>73</b> in verschiedenen Alignment-Medien. <sup>[70, 73, 104]</sup> ....	295
Tabelle 7.106	<b>GCB</b> -Werte der Tensoren zu den Messungen beider Enantiomere von IPC <b>73</b> in LLC-Phasen von <b>PPA-L-Phe</b> . ....	296
Tabelle 7.107	<b>GCB</b> -Werte der Tensoren zu den Messungen beider Enantiomere von $\alpha$ - Pinen <b>74</b> in LLC-Phasen von <b>PPA-L/D-Val</b> . ....	297

Tabelle 7.108	<b>GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen beider Enantiomere von <math>\alpha</math>-Pinen <b>74</b> in LLC-Phasen von <b>PPA-L-Ala</b>.....</b>	297
Tabelle 7.109	<b>GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen beider Enantiomere von <math>\alpha</math>-Pinen <b>74</b> in LLC-Phasen von <b>PPA-L-Abs</b>.....</b>	297
Tabelle 7.110	<b>GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (+)-<math>\alpha</math>-Pinen (+)-<b>74</b> in verschiedenen Alignment-Medien. ....</b>	298
Tabelle 7.111	<b>GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-<math>\alpha</math>-Pinen (-)-<b>74</b> in verschiedenen Alignment-Medien. ....</b>	298
Tabelle 7.112	<b>GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-Menthol (-)-<b>75</b> in LLC-Phasen von <b>PPA-L/D-Val</b> und verschiedenen literaturbekannten Alignment-Medien.<sup>[38, 49]</sup> .....</b>	299
Tabelle 7.113	<b>GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-<math>\beta</math>-D-fructopyranose. (<b>76</b>) in LLC-Phasen von <b>PPA-L/D-Val</b>.....</b>	299
Tabelle 7.114	<b>GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-/+)-Campher (-/+)-<b>77</b> in LLC-Phasen von <b>PPA-L/D-Val</b>. ....</b>	300
Tabelle 7.115	<b>GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-/+)-Carvon (-/+)-<b>78</b> in LLC-Phasen von <b>PPA-L/D-Val</b>. ....</b>	300
Tabelle 7.116	<b>GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-Perilla-aldehyd (-)-<b>79</b> in LLC-Phasen von <b>PPA-L/D-Val</b>. ....</b>	301
Tabelle 7.117	<b>GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-<math>\beta</math>-Caryo-phyllen (-)-<b>80</b> in LLC-Phasen von <b>PPA-L/D-Val</b>. ....</b>	301
Tabelle 7.118	<b>GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-Perillasäure (-)-<b>81</b> in LLC-Phasen von <b>PPA-L/D-Val</b>. ....</b>	301
Tabelle 7.119	<b>GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-Nicotin (-)-<b>82</b> in LLC-Phasen von <b>PPA-L/D-Val</b>. ....</b>	301
Tabelle 7.120	<b>GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-Cytisin (-)-<b>83</b> in LLC-Phasen von <b>PPA-L/D-Val</b>. ....</b>	302
Tabelle 7.121	<b>GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-Sparteïn (-)-<b>84</b> in LLC-Phasen von <b>PPA-L/D-Val</b>. ....</b>	302
Tabelle 7.122	<b>GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-Strychnin (-)-<b>21</b> in verschiedenen Alignment-Medien. ....</b>	302

---

## Abkürzungsverzeichnis

---

AcOH	Essigsäure
AFM	atomic force microscopy
AIBN	Azodiisobutyronitril
BuLi	n-Butyllithium
CD	Circulardichroismus
CDI	Carbonyldiimidazol
(CLIP/CLAP)-HSQC	(clean inphase/clean-antiphase)-heteronuclear single quantum coherence
CSA	chemical shift anisotropy
DBU	Diazabicycloundecen
DCC	Dicyclohexylcarbodiimid
DCM	Dichlormethan
DFT	Dichte-Funktional-Theorie
DMF	Dimethylformamid
DMSO	Dimethylsulfoxid
E	Diethylether
EA	Elementaranalyse
EDC	1-Ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl)carbodiimid
EE	Ethylacetat
EI-MS	Electron ionization mass spectrometry
ESI-MS	Electron spray ionization mass spectrometry
ESR	Elektronenspinresonanz
FWHM	full width at half maximum
GC	Gaschromatographie
GCB	generalized cosine beta
GPC	Gel-Permeations-Chromatographie
HMBC	Heteronuclear Multiple Bond Correlation
HMW	High Molecular Weight
HOBT	N-Hydroxybenzotriazol
HPLC	high pressure liquid chromatography
HRMS	high resolution mass spectrometry
HTD	high temperature domain
HMW	High Molecular Weight
INADEQUATE	Incredible Natural Abundance Double QUAntum Transfer Experiment
IPC	Isopinocampheol
IR	Infrarot

---

LC	liquid crystalline
LLC	lyotropic liquid crystalline
LMW	low molecular weight
LTD	low temperature domain
MCMT	multi conformere multi tensor
MCST	multi conformere sigle tensor
MD	molecular dynamics
MeOH	Methanol
MS	Massen spektronie
MTD	medium temperature domain
MWC	molecular weight cutoff
NHS	N-Hydroxy-Succinimid
NMR	nuclear magnetic resonance
NOE	nuclear Overhauser enhancement
NOESY	nuclear Overhauser enhancement spectroscopy
ORD	optical rotatory dispersion
PDI	Polydispersitätsindex
PE	Petrolether
PLA	Polylacticacid
RDC	residual dipolar coupling
RMSD	root mean square deviation
SAG	strain induced alignment in a gel
SAXS	small-angle X-ray scattering
SCST	single conformere single tensor
SVD	singular value decomposition
TFA	Trifluoressigsäure
TFE	Trifluorethanol
THF	Tetrahydrofuran
WAXS	wide-angle X-ray scattering



---

# 1 Einleitung

---

Seit Jahrtausenden werden Wirkstoffe aus der Natur, sei es als Therapeutikum, als Rauschmittel oder aber als Gift genutzt. Die große Anzahl an potentiellen Wirkstoffen ist dabei schwer zu überschauen und wird deutlich an der nicht minder großen Anzahl an Organismen, die diese Wirkstoffe bilden. Zu den, nach konservativen Schätzungen, 250.000 höheren Pflanzen, von denen gerade einmal fünf Prozent auf potentielle Wirkstoffe hin untersucht wurden, addieren sich die unzähligen Bakterien, Pilze und Meeres- und Landlebewesen, die in der Lage sind Wirkstoffe zu bilden.<sup>[1-2]</sup> Es ist daher wenig verwunderlich, dass Naturstoffe in der modernen pharmazeutischen Forschung eine exklusive Rolle einnehmen. Von den im Zeitraum zwischen 1981 und 2010 neu zugelassenen chemischen Wirkstoffen sind fast 65% in der Natur vorkommend, mit solchen Substanzen verwandt oder aber deren Wirkprinzip nachempfunden.<sup>[3]</sup>

Die (Wirk-)Eigenschaften einer Verbindung sind durch deren Struktur festgelegt, welche definiert ist durch die Konnektivität, die (relative) Konfiguration und die Konformation. Um nun zu einem fundamentalen Verständnis eines (pharmakologischen) Prozesses zu gelangen, ist die Strukturanalyse des betrachteten Moleküls unabdingbar.

Hierzu stehen dem modernen Analytiker verschiedene Methoden zur Verfügung, von denen *in puncto* strukturelevante Informationen die Kristallstrukturanalyse (XRAY) sicherlich die allumfassendste Methode darstellt. Sie jedoch auf kristallisierbare Analyten beschränkt und kann keine Informationen zur Dynamik eines Systems beitragen.<sup>[4]</sup> Die Summenformel einer Verbindung lässt sich in der Regel durch verschiedene massenspektrometrische Methoden (MS) aufklären, die gleichzeitig auch Rückschlüsse auf Strukturfragmente zulassen können. Infrarotspektroskopie (IR). ergänzt diese Methode und hilft beim Identifizieren funktioneller Gruppen.

---

Unerlässlich zur Aufklärung der Konstitution, der *relativen* Konfiguration und der Konformation eines Analyten ist und bleibt jedoch die Kernresonanzspektroskopie (NMR = *nuclear magnetic resonance*). In einer Vielzahl routinemäßig zur Verfügung stehender Experimente lassen sich so verschiedene Fragestellungen gezielt beantworten und miteinander zu einer „Gesamtlösung“ kombinieren. In der Regel stellt hierbei die Aufklärung der Konnektivität kein größeres Problem dar. Über die Identifikation und Kombination der einzelnen Spinsysteme lässt sich mit Hilfe der chemischen Verschiebung  $\delta$ , sowie der skalaren Kopplung  $J$  in ein- bzw. zweidimensionalen NMR-Experimenten die Konstitution eines Analytmoleküls bestimmen.<sup>[5-11]</sup>

Weniger einfach kann sich die Analyse der dreidimensionalen Struktur gestalten. Hierzu wird ein ausreichender Satz an Winkel- und Abstandsinformationen benötigt. Diederwinkel  $\Phi$  sind beispielsweise über die empirisch gefundene KARPLUS-Beziehung zugänglich, welche die Winkelabhängigkeit der skalaren Kopplung beschreibt.<sup>[12]</sup> Ein entscheidender Nachteil ist jedoch die Notwendigkeit einer empirischen Parametrisierung, sowie eine Uneindeutigkeit der Ergebnisse. Distanzinformationen können mit Hilfe von NOE-Experimenten (NOE<sup>[13]</sup> = *nuclear Overhauser enhancement*) erhalten werden, wobei der Magnetisierungstransfer in diesem Fall nicht über die skalare Kopplung stattfindet.<sup>[14-15]</sup> Räumlich benachbarte Kerne können so auch dann identifiziert werden, wenn diese nicht skalar miteinander koppeln. Der Effekt nimmt jedoch mit  $r^{-6}$  ( $r$  = Kern-Kern-Abstand) ab, weshalb der Abstand der betrachteten Kerne nicht zu groß werden darf (für  $^1\text{H}$  normalerweise maximal circa 4.5 Å). Die Beschreibung größerer Abstände geschieht somit über mehrere NOE-Kontakte, was je nach Größe des Analyten schnell zu einer signifikanten Akkumulation von Fehlern führen kann. Liegt keine ausreichende Anzahl an konformationsrelevanten Parametern oder aber, aufgrund von Flexibilität, eine konformationelle Mittelung vor, so kann es schwer oder mitunter unmöglich werden, die relative Konfiguration und/oder die Konformation(en) eines Analyten zu bestimmen.

Eine Lösung kann die Verwendung sogenannter dipolarer Restkopplungen (RDC = *residual dipolar coupling*) darstellen. Die Natur dieser Parameter erlaubt die simultane Extraktion von Abstands- und Winkelinformationen und im Gegensatz zur Verwendung der KARPLUS-Beziehung sind diese globalen Observablen

---

parametrisierungsfrei und weitreichender als NOE-Kontakte. Die dipolare Kopplung ist eine anisotrope NMR-Observable und somit nicht in isotroper Umgebung zu beobachten, was besondere Anforderungen an die Probenpräparation stellt.

Anisotropie entsteht, wenn die Reorientierung eines Analyten nicht mehr für alle Raumrichtungen gleich wahrscheinlich ist. Um die Vorteile der hochauflösenden Flüssigkeits-NMR nicht zu verlieren, darf der Grad dieser Einschränkung jedoch nicht zu groß werden. Es wird hierbei von einer partiellen Orientierung des Analyten gesprochen. Dies wird gewährleistet, durch die Verwendung sogenannter Orientierungs-Medien (auch „*Alignment-Medien*“), in denen die resultierenden Spektren – anders als in der Festkörper-NMR – nicht durch *inter- und intramolekulare* anisotrope Wechselwirkungen dominiert werden, sondern ausschließlich durch *intramolekulare* Wechselwirkungen. Der dabei zugrunde liegende Mechanismus der partiellen Orientierung kann auf verschiedenen Wegen realisiert werden, die sowohl auf sterischen, hydrophoben, dipolaren oder auch ionischen Wechselwirkungen basieren.

Die Methodik des partiellen Alignments stellt ein etabliertes Verfahren in der Konformationsanalyse biologischer Makromoleküle<sup>[16]</sup> dar und hielt innerhalb der vergangenen Dekade auch vermehrt Einzug in die Strukturanalytik kleiner- bzw. mittelgroßer organischer Moleküle.<sup>[17-19]</sup> Mittlerweile gibt es zu einem eine Vielzahl an möglichen Alignment-Medien, sowie zum anderen zahlreiche Beispiele der erfolgreichen Strukturaufklärung, welche die Stärke der RDC-Methodik untermauern.

Ein bislang ungelöstes Problem von zentraler Bedeutung stellt jedoch die Bestimmung der *absoluten* Konfiguration mittels NMR dar. Zwar ist es auf verschiedene Arten möglich Enantiomere zu unterscheiden, nicht jedoch diese explizit zu identifizieren.<sup>[20]</sup> Allen Methoden gemein, ist die mit dem Enantiomerenpaar eingegangene diastereomorphe Wechselwirkung, welche zu zwei diskreten Signalsätzen führt. Dies stellt eine absolute Grundanforderung für eine zukünftige Bestimmung der absoluten Konfiguration dar. Eine entantiodifferenzierende Orientierung eines chiralen Analyten mittels der Alignment-Methodik kann nur dann erfolgen, wenn das verwendete Alignment-Medium selbst chiral ist und nicht racemisch vorliegt.

Die vorliegende Dissertation beschäftigt sich daher mit der Entwicklung solcher neuartigen chiralen, nicht racemischen Alignment-Medien und der Untersuchung und Charakterisierung derer Orientierungseigenschaften.

---

## 2 Stand der Forschung

---

### 2.1 Klassische Strukturaufklärung mittels NMR

Die Strukturanalytik ist eine interdisziplinäre Wissenschaft und hat in den vergangenen Jahren eine rasante Entwicklung genommen. Dieser Trend ging einher mit der Entwicklung immer leistungsfähigerer Computer, die in der Lage sind auch nicht-triviale Probleme zu lösen. Auch wenn es keine „beste“ Methode gibt und sich die Vorzüge verschiedener spektroskopischer Methoden am stärksten im Verbund entfalten, nimmt die magnetische Kernresonanzspektroskopie (kurz NMR) innerhalb der wichtigsten Methoden in der organischen Strukturanalytik eine übergeordnete Rolle ein.<sup>[21]</sup> Der Gang einer NMR-spektroskopischen Strukturanalyse sei im Folgenden anhand eines Flussdiagramms (Abbildung 2.1) erläutert.

Die Analyse beginnt immer mit der Zuordnung der NMR-aktiven Kerne. Eindimensionale NMR-Experimente (etwas  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR) liefern über die chemische Verschiebungen  $\delta$  und die skalare Kopplung  $J$  (in Form von Signalmultiplizitäten) Informationen zur Konnektivität der Atom-Kerne. Die Identifikation der verschiedenen Spinsysteme unter Verwendung dieser Parameter gelingt dabei in der Regel erst durch Anwendung verschiedener zweidimensionaler Korrelationsexperimente, bei denen der Magnetisierungstransfer über die skalare Kopplung stattfindet. Hierzu stehen sowohl homonukleare, als auch heteronukleare Varianten zur Verfügung (z.B. COSY und HSQC). Sind kurzreichweitige, skalare Kopplungspfade, sei es durch Heteroatome oder quartäre Zentren, unterbrochen, so lassen sich die isolierten Spinsysteme entweder über Kreuzrelaxationsexperimente (NOESY, ROESY) oder mit Hilfe von weitreichenden Korrelationsexperimenten

(HMBC, ADEQUATE) kombinieren, sodass die Konnektivität einer Verbindung in der Regel aufgeklärt werden kann. Besonders prominente und wichtige Experimente sind im Flussdiagramm angegeben.

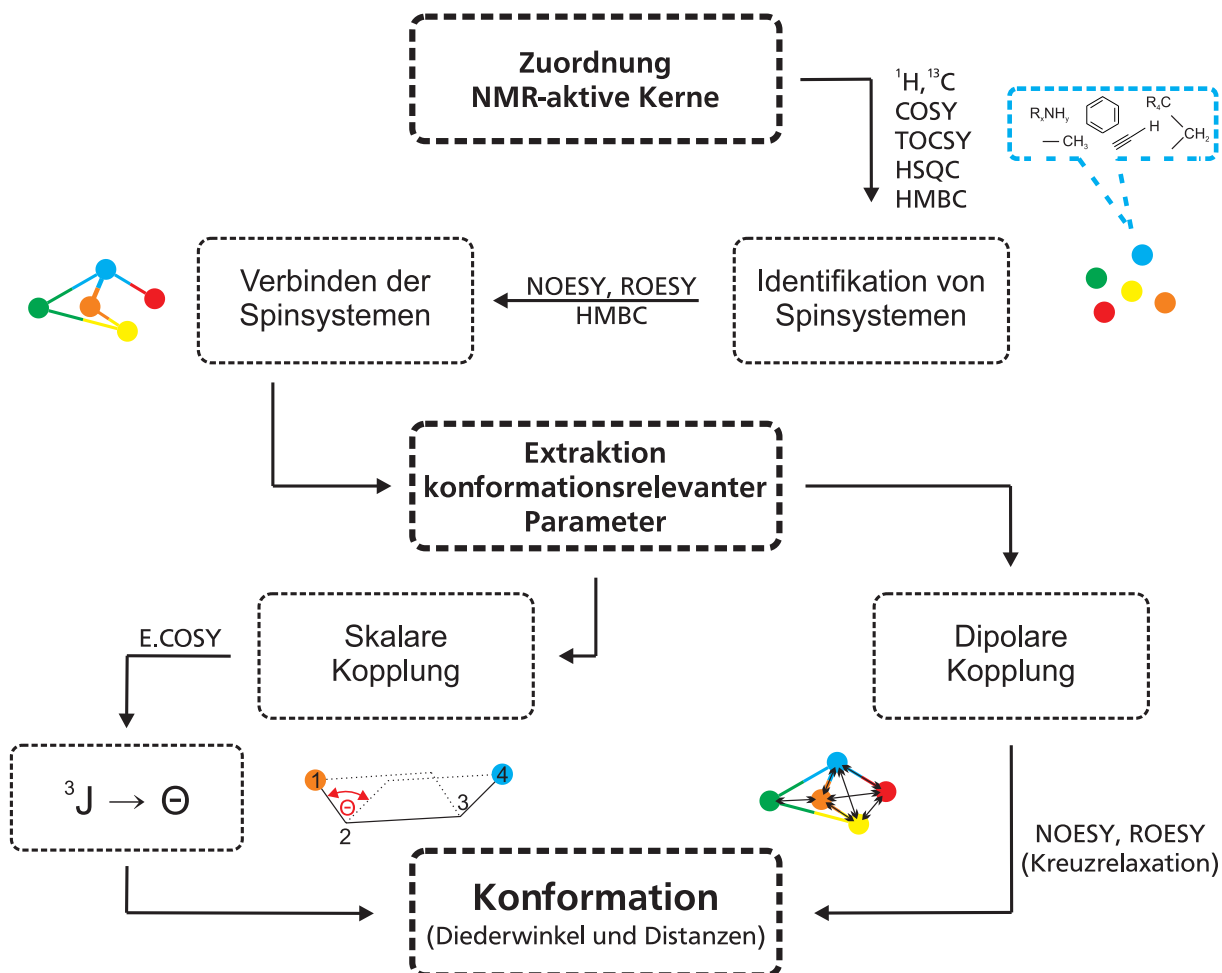


Abbildung 2.1 Flussdiagramm zum Verlauf einer NMR-spektroskopischen Strukturanalyse.

Nach Lösung des konstitutionellen Problems schließt sich in der Regel die Ermittlung der dreidimensionalen Struktur an. Hierfür müssen konformationsrelevante Parameter (Diederwinkel und Proton-Proton-Distanzen) extrahiert werden. Zu beachten ist, dass die Bestimmung der räumlichen Struktur einer Verbindung immer mit der simultanen Bestimmung von Konformation und (relativer) Konfiguration einher geht, was im Falle flexibler Moleküle ungleich schwieriger sein kann als im Falle starrer Molekülgerüste.

Winkelinformationen lassen sich über die empirisch gefundene KARPLUS-Beziehung (Gleichung ( 1 )) aus der  $^3J_{\text{HH}}$ -Kopplungskonstante berechnen.<sup>[12]</sup> Die KARPLUS-

---

Gleichung beschreibt die Größe der skalaren Kopplung vicinaler Protonen in Abhängigkeit zum Diederwinkel  $\Phi$  den diese Protonen zueinander einnehmen.

$$^3J_{HH} = A + B \cdot \cos(\Phi) + C \cdot \cos^2(\Phi) \quad (1)$$

Die Konstanten A, B und C sind hierbei der jeweiligen Substanzklasse empirisch anzupassen. Mag dies für polymere Biomoleküle mit ihren konstitutionell sehr ähnlichen Wiederholungseinheiten durchaus sinnvoll sein und ein Standardverfahren zur deren Konformationsanalyse darstellen, so lohnt es sich in der Regel nicht für jedes individuelle Molekül eine Parametrisierung durchzuführen. Dies wird umso deutlicher, hält man sich vor Augen, dass die Kopplungskonstante neben den Diederwinkeln auch maßgeblich von Bindungslängen, Valenzwinkeln sowie den Elektronegativitäten der gebundenen Substituenten abhängt. Des Weiteren werden durch den von Gleichung ( 1 ) beschriebenen Kurvenverlauf in der Regel vier Winkel erhalten, sodass eine Mehrdeutigkeit der Daten vorliegt. Ein weiteres Problem stellt die Rotation um die, den beiden Ebenen gemeinsamen, Atomen 2 und 3 dar. Ist die Rotationsbarriere nicht ausreichend groß, so kann nur eine gemittelte Kopplungskonstante gemessen werden, was die Bestimmung des Winkels erschwert. Neben den homonuklearen Kopplungen können ebenso heteronukleare  $^3J_{XH}$ -Kopplungen (X= C, N, P) über KARPLUS-artige Beziehungen analysiert werden, spielen aber aufgrund fehlender Parametrisierungen nur eine untergeordnete Rolle. Distanzinformationen lassen sich durch Ausnutzung des NOE-Effekts aus zweidimensionalen Experimenten (NOESY, ROESY)<sup>[14-15, 22]</sup> erhalten. Der NOE-Effekt ist ein Relaxationsphänomen der dipolaren Kopplung auf welche in Kapitel 2.2.1 näher eingegangen wird. Es sei vorweg genommen, dass die Kopplung in diesem Fall über den Raum vermittelt wird und nicht wie im Falle der skalaren Kopplung über die Bindungselektronen. Nach vorheriger Kalibrierung können durch Extraktion der Kreuzsignalvolumina Distanzen ermittelt werden, wobei eine Abstandsabhängigkeit des Effekts mit  $r^{-6}$  besteht, sodass nur Spinpaare detektiert werden können, deren Abstand circa 4.5 Å nicht übersteigt. Sind größere Abstände von Interesse, so müssen mehrere NOE-Kontakte herangezogen werden. Dies kann jedoch zu Problemen führen (siehe Abbildung 2.2A). Jeder NOE-Kontakt liefert ein fehlerbehaftetes Volumenelement in dem der betrachtete Kern zu finden ist (rote Punkte). Nach n

Kontakten führt die Akkumulation dieser Fehler zu einer großen Ungenauigkeit im Abstand zwischen den beiden Moleküldomänen A und B (Volumenelement gekennzeichnet durch gestrichelte rote Linie).

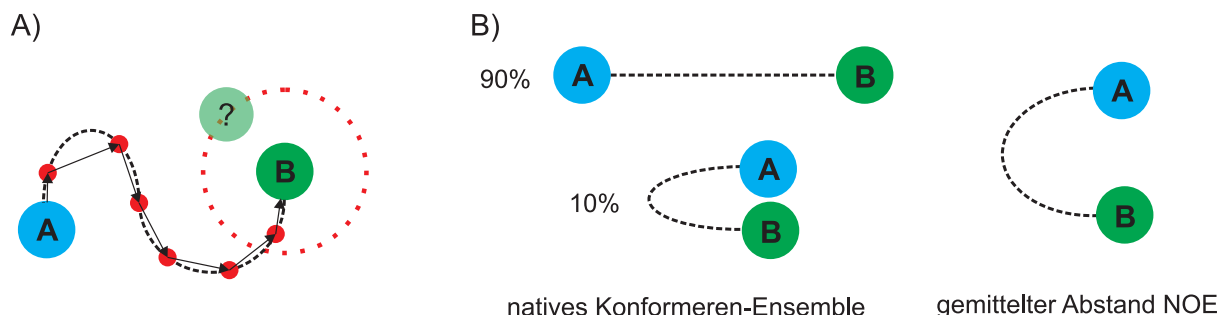


Abbildung 2.2 Mögliche Probleme bei der Distanzbestimmung zwischen zwei Moleküldomänen A und B via NOE-Methodik. A) Weite Abstände müssen über mehrere NOE-Kontakte bestimmt werden. Die Akkumulation von Fehlern kann zu Ungenauigkeiten führen. B) Interkonvertierende Konformerenmischungen liefern mit  $r^{-6}$  gemittelte Abstände, wodurch Konformere mit kleinem H-H-Abstand überpopuliert erscheinen.

Zu weiteren Problemen kann es kommen, wenn konformationelle Heterogenität im betrachteten System vorliegt (siehe Abbildung 2.2B). Ein ausreichend schnell interkonvertierendes Ensemble an Konformeren – im Beispiel gekennzeichnet durch einen weiten und einen kurzen Abstand zwischen den beiden Moleküldomänen A und B – wird durch die  $r^{-6}$ -Abhängigkeit als eine gemittelte Konformation wahrgenommen, welche auch dann eher den kurzen A-B-Abstand repräsentiert, wenn diese Konformation tatsächlich unterpopuliert vorliegt.

Die Bestimmung der absoluten Konfiguration kann auf dem oben beschriebenen Weg nur dann gelingen, wenn ein chiraler Bezugspunkt bekannter Absolutkonfiguration im Analyten enthalten ist. Ohne einen solchen Bezugspunkt sind die beiden Enantiomere einer Verbindung nicht voneinander zu unterscheiden, da alle interatomaren Abstände und Winkel identisch sind. Eine Unterscheidung zweier Enantiomere kann nur über Methoden gelingen, die diastereomorphe Wechselwirkungen der Enantiomere mit ihrer Umgebung induzieren.<sup>[20]</sup> Der einfachste Fall liegt vor, wenn die Umgebung selbst chiral ist, was im Fall einer NMR-Messung durch Verwendung eines chiralen Lösungsmittels realisiert werden kann. Wesentlich gängiger ist die Derivatisierung der Enantiomere zu diastereomeren Verbindungen. Die Derivatisierung findet hierbei durch Umsetzung mit einem chiralen, nicht racemischen Derivatisierungsreagenz statt, wobei die Derivatisierung sowohl kovalenter, als auch

---

nicht-kovalenter Natur sein kann. Chirale Lanthanid Shift-Reagenzien (paramagnetisch) und auch solche, die auf Dirhodium-Komplexen (diamagnetisch) basieren, erzeugen mit den Enantiomeren diastereomere Komplexe mit unterschiedlichen Komplexierungskonstanten.<sup>[20, 23]</sup> Chirale Solvatisierungs-Reagenzien assoziieren mit den Enantiomeren und erzeugen so diastereomere Solvat/Analyt-Addukte. Die Triebkraft kann hierbei auf Dipol/Dipol-oder  $\pi/\pi$ -Wechselwirkungen, aber auch Ionenpaarung (oder einer Überlagerung dieser Wechselwirkungen) beruhen. Die Wahl eines geeigneten Lösungsmittels ist daher von essentieller Bedeutung.<sup>[23]</sup>

Eine Vielzahl kovalenter Derivatisierungsmöglichkeiten zur Enantiodifferenzierung wurde bislang in der Literatur beschrieben.<sup>[20, 23-24]</sup> Eine der wohl populärsten ist die Methode nach Mosher, mit Hilfe derer für Alkohole oder Amine durch Überführung in diastereomere Ester bzw. Amine eine Differenzierung der Enantiomere vorgenommen werden kann.<sup>[25-26]</sup> Ein großer Nachteil liegt in der Schwierigkeit bei der Reisolierung des unterivatisierten Analyten, aber auch in der Gefahr einer enantiodifferenzierenden Veresterung, was zu einer Verfälschung der Ergebnisse führt. Bei manchen der oben beschriebenen Methoden sind die Wechselwirkungen ausreichend gut verstanden, sodass es möglich ist nicht nur eine Differenzierung der Enantiomere zu erreichen, sondern darüber hinaus auch eine Identifikation vorzunehmen. In der Regel werden die oben vorgestellten Verfahren jedoch dazu verwendet, Enantiomerenüberschüsse zu bestimmen.

Um die eigentliche Konformationsanalyse (und dem überlagert auch die Konfigurationsanalyse) abzuschließen, verbleibt die Aufgabe die erhaltenen Strukturinformationen in eine dreidimensionale Struktur zu konvertieren. Hierfür finden hauptsächlich sogenannte *restrained Molecular Dynamics* (rMD) Verfahren Anwendung.<sup>[27-28]</sup> Unter einem *restraint* sei an dieser Stelle eine experimentelle Randbedingung zu verstehen, die im angewandten Rechenverfahren flexibel einen Wertebereich für eine Variable definiert. Sie ergänzen die in der MD verwendeten Kraftfelder und ermöglichen es so Konformationen auf der Energiehyperfläche ausfindig zu machen, die zum einen einem Energieminimum entsprechen und zum anderen aber auch mit den experimentell bestimmten Randbedingungen im Einklang stehen.



---

Obgleich die oben beschriebenen, klassischen Verfahren zur Strukturanalytik breite Anwendung finden, disqualifizieren sie sich bei manchen Problemstellungen aufgrund der angesprochenen Unzulänglichkeiten. Fehlende oder ungenaue Parametrisierung vieler Substanzklassen macht die Winkelbestimmung via KARPLUS-Beziehung hauptsächlich für die Konformationsanalyse makromolekularer Biomoleküle interessant und die angesprochene kurze Reichweite des NOE-Effekts, sowie konformationelle Mittelung stellen eine erhebliche Fehlerquelle in der Bestimmung *interatomarer* Proton-Proton-Distanzen dar. Als eine parametrisierungsfreie Methode, die sowohl Winkel- als auch Abstandsinformationen liefert, stellt die Analyse der dipolaren Kopplung somit eine bedeutende Ergänzung zu diesen klassischen NMR-Observablen dar. Die dipolare Kopplung zählt zu den anisotropen NMR-Parametern, die Gegenstand des folgenden Kapitels sind.

## **2.2 Anisotrope NMR-Parameter**

Anisotrope NMR-Parameter sind beeinflusst von der relativen Orientierung des Analyten zum externen Magnetfeld. Daher enthalten sie Strukturinformationen, die zur Konformationsanalyse herangezogen werden können. Wie der Name verrät, können anisotrope NMR-Observablen nicht in isotroper Umgebung detektiert werden. Durch freie Rotation und Translation in isotroper Lösung mitteln sich alle anisotropen Wechselwirkungen zu Null, sodass sie – obwohl zugegen (siehe NOE-Effekt) – nicht detektierbar sind. Erst durch Reduktion von Freiheitsgraden ist es möglich anisotrope Observablen zu beobachten. Dies ist beispielsweise im Festkörper der Fall, aber auch durch Verwendung sogenannter Orientierungsmedien wie sie in Kapitel 2.4 beschrieben werden. Im Folgenden werden nun die verschiedenen anisotropen NMR-Parameter vorgestellt.

### **2.2.1 Die dipolare Kopplung**

Die dipolare Kopplung ist eine Wechselwirkung, die anders als die skalare Kopplung nicht über die Bindungselektronen, sondern über den Raum vermittelt wird.

Sie kann sowohl *inter-* als auch *intramolekular* stattfinden und veranschaulicht werden, indem die Kernspins als kleine Magneten angesehen werden, die trotz inhärenter Präzession mit der Larmorfrequenz  $\nu_L$  im zeitlichen Mittel überwiegend entweder parallel oder entgegengesetzt zum  $B_0$ -Feld eines NMR-Spektrometers orientiert sind (Abbildung 2.3A und B). Das vom magnetischen Moment des Spins I erzeugte Magnetfeld addiert sich zu dem von Spin S erfahrenen statischen  $B_0$ -Magnetfeld (und umgekehrt) und erzeugt damit eine Verschiebung der Resonanzfrequenz – die dipolare Kopplung. Da zwei Orientierungen zueinander möglich sind, ergibt sich eine Aufspaltung der Resonanz (Abbildung 2.3C).

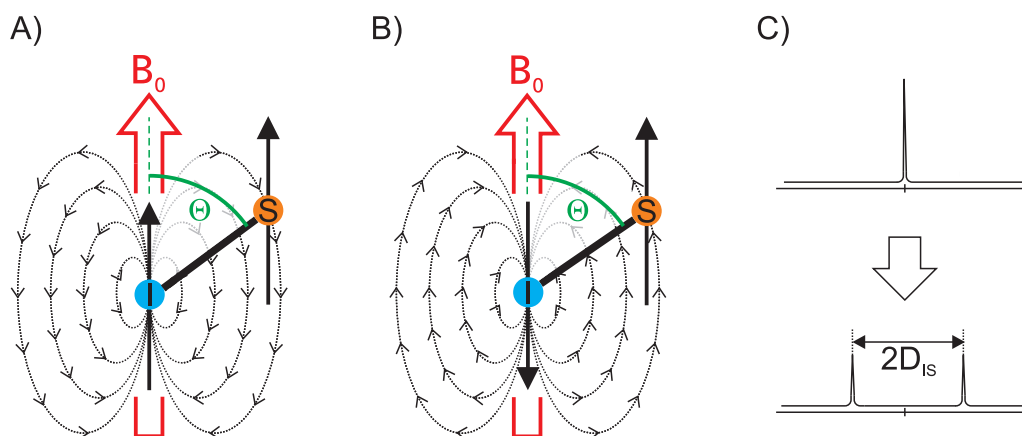


Abbildung 2.3 Zur Veranschaulichung der dipolaren Kopplung zwischen zweier Kernspins I und S im Falle A) paralleler oder B) antiparalleler Orientierung zum statischen  $B_0$ -Feld. Es ergibt sich eine Aufspaltung der Resonanz mit der Größe  $2D_{IS}$  (C)). Abbildung reproduziert nach LUY ET AL.<sup>[17]</sup>

In Analogie zu einem klassischen Permanentmagneten besitzt auch das von Spin I erzeugte Magnetfeld eine Winkelabhängigkeit von  $(3\cos^2(\Theta)-1)$ . Bei einem konstanten Abstand  $r_{IS}$  zwischen den beiden koppelnden Kernspins I und S variiert die dipolare Kopplung daher nur in Abhängigkeit der relativen Orientierung zum statischen Magnetfeld  $B_0$  in Größe und Vorzeichen.

Im statischen Fall (Festkörper) kann die dipolare Kopplung  $D_{IS}$  zwischen zwei isolierten Kernspins I und S nach Gleichung ( 2 ) berechnet werden.<sup>[29]</sup> Wie zu erkennen ist, erreicht die dipolare Kopplung einen Maximalbetrag  $D_{\max}$ , wenn Kollinearität der Kernverbindungsachse mit dem statischen  $B_0$ -Feld vorliegt ( $\Theta = 0^\circ$  oder  $180^\circ$ ). Die minimale dipolare Kopplung  $D_{\min}$  liegt bei einem Winkel von  $54.74^\circ$  vor und beträgt Null. Dieser Winkel wird auch magischer Winkel genannt (gängiger in engl.: *magic angle*).

$$D_{IS} = \frac{b_{IS}}{2 \cdot \pi} \cdot \frac{3 \cdot \cos^2(\Theta) - 1}{2} = -\frac{\mu_0 \cdot \hbar \cdot \gamma_I \cdot \gamma_S}{8 \cdot \pi^2 \cdot r_{IS}^3} \cdot \frac{3 \cdot \cos^2(\Theta) - 1}{2} \quad (2)$$

$\mu_0$	Vakuumpermeabilität	$\hbar$	Planckkonstante
$\gamma_i$	Gyromagnetisches Verhältnis des Kerns i	$r_{IS}$	Abstand der Spins I und S
$\Theta$	Winkel zwischen $B_0$ -Feld und Kernverbindungsachse		

Aufgrund von Translation und Rotation in Lösung besitzen die in Gleichung ( 2 ) zugrunde gelegten statischen Rahmenbedingungen keine Gültigkeit. Die Veränderung des Winkels muss nun berücksichtigt werden. Gleichung ( 2 ) geht in Gleichung ( 3 ) über.

$$D_{IS} = -\frac{\mu_0 \cdot \hbar \cdot \gamma_I \cdot \gamma_S}{16 \cdot \pi^2 \cdot r_{IS}^3} \cdot \langle 3 \cdot \cos^2(\Theta) - 1 \rangle \quad (3)$$

Hierbei tragen die eckigen Klammern der zeitlichen Mittelung über alle Orientierungen Rechnung. Bei flexiblen, interatomaren Abständen  $r_{IS}$  muss neben der zeitlichen Veränderung des Winkels auch die Variation des Abstandes berücksichtigt werden. Es ergibt sich dann Gleichung ( 4 ).

$$D_{IS} = -\frac{\mu_0 \cdot \hbar \cdot \gamma_I \cdot \gamma_S}{16 \cdot \pi^2} \cdot \left\langle \frac{3 \cdot \cos^2(\Theta) - 1}{r_{IS}^3} \right\rangle \quad (4)$$

Bei ausreichend niedriger Viskosität und Isotropie der Lösung werden die säkularen Anteile der *inter*- und *intramolekularen* dipolaren Wechselwirkungen zu Null gemittelt (nicht säkulare Anteile bleiben bestehen, vgl. Relaxationseffekt bei NOE). Alle Orientierungen sind gleich wahrscheinlich, so dass die mittlere dipolare Kopplung  $D_{IS(iso)}$  Null beträgt.

Einen von Null verschiedenen Wert nimmt die dipolare Kopplung in sogenannten Orientierungsmedien, wie sie in Kapitel 2.4 beschrieben werden, an. In solchen Medien sind nicht alle Orientierungen gleich wahrscheinlich, sodass sich der nicht-konstante Faktor in Gleichung ( 3 ) und Gleichung ( 4 ) nicht mehr zu Null mittelt.

### 2.2.2 Quadrupolare Kopplung

Ein Kern, dessen Kernspin größer als  $I = 1/2$  ist, besitzt keine kugelsymmetrische Ladungsverteilung und weist somit ein elektrisches Quadrupolmoment  $Q$  auf. Dieses Quadrupolmoment interagiert mit den elektrischen Feldgradienten (EFG) der, den Kern umgebenden, Elektronenwolken. Die durch den ZEEMAN-Effekt aufgespaltenen, äquidistanten Energieniveaus erfahren durch diese Wechselwirkung eine Störung, der in Gleichung ( 5 ) für den statischen Fall (z.B. in einem Festkörper) Rechnung getragen wird.<sup>[30]</sup>

$$E_m = -\hbar \cdot \omega_0 \cdot m + \hbar \cdot \omega_Q \cdot (3 \cdot \cos^2(\Theta) - 1) \cdot (3 \cdot m^2 - I \cdot (I + 1)) \quad (5)$$

$\omega_0$	Lamorfrequenz	$m$	Magnetquantenzahl
$\omega_Q$	Verschiebungsfrequenz	$I$	Kernspin
$\Theta$	Winkel zwischen Quadrupolmoment des Kernels und EFG		

Der erste Term beschreibt die ungestörten ZEEMAN-Niveaus, während der zweite Term die Verschiebung aufgrund der Quadrupolwechselwirkung beschreibt. Im Falle des Deuterium-Kerns ( $^2\text{H}$ ,  $I = 1$ ), welcher für die vorliegende Dissertation von großer Relevanz ist, geht Gleichung ( 5 ) in Gleichung ( 6 ) über.

$$E_m = -\hbar \cdot \omega_0 \cdot m + \hbar \cdot \omega_Q \cdot (3 \cdot \cos^2(\Theta) - 1) \cdot (3 \cdot m^2 - 2) \quad (6)$$

Für die drei möglichen Quantisierungen  $m = -1, 0, +1$  ergeben sich somit die folgenden drei relativen Energieniveaus:

$$\begin{aligned} E_{-1} &= \hbar \cdot \omega_0 + \hbar \cdot \omega_Q \cdot (3 \cdot \cos^2(\Theta) - 1) \\ E_0 &= -2 \cdot \hbar \cdot \omega_Q \cdot (3 \cdot \cos^2(\Theta) - 1) \\ E_{+1} &= -\hbar \cdot \omega_0 + \hbar \cdot \omega_Q \cdot (3 \cdot \cos^2(\Theta) - 1) \end{aligned}$$

Bedingt durch die Auswahlregel  $\Delta m = \pm 1$  sind zwei Übergänge möglich, die nun jedoch, anders als bei Betrachtung der reinen ZEEMAN-Wechselwirkung nicht mehr isoenergetisch sind.

$$\Delta E_{1,0} = \hbar \cdot \omega_0 - 3 \cdot \hbar \cdot \omega_Q \cdot (3 \cdot \cos^2(\Theta) - 1)$$

$$\Delta E_{0,-1} = \hbar \cdot \omega_0 + 3 \cdot \hbar \cdot \omega_Q \cdot (3 \cdot \cos^2(\Theta) - 1)$$

Es ergibt sich das in Abbildung 2.4 gezeigte Energiediagramm. Die Tatsache, dass die Übergänge nun nicht mehr äquidistant sind, führt dazu, dass das Resonanzsignal des Deuteriumkerns in ein Dublett aufgespalten ist.

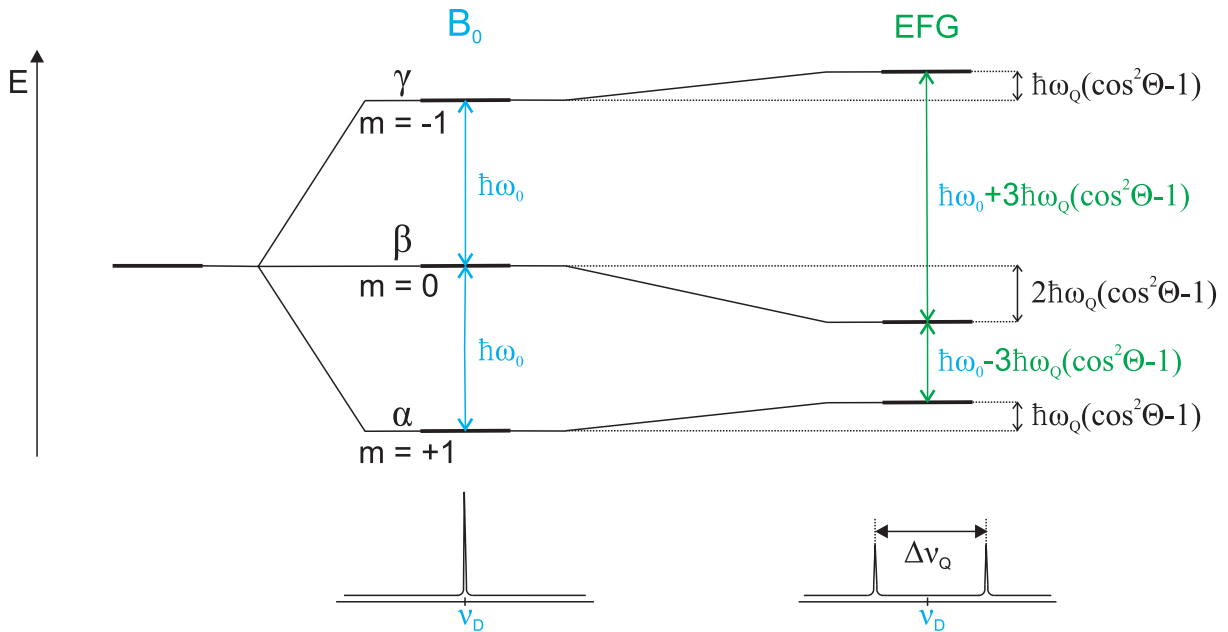


Abbildung 2.4 Zur Veranschaulichung der Quadrupolkopplung für einen Kernspin  $I = 1$  (z.B.  $^2\text{H}$ ). Durch die Aufspaltung in  $2I+1$  äquidistante Energieniveaus in  $B_0$ -Feld kommt es zu einer Resonanz. Die Wechselwirkung des Quadrupolmomentes mit dem EFG führt zu einer Störung. Es kommt zu einer Anhebung bzw. Absenkung der Energieniveaus. Es resultiert ein Dublett im Kernresonanz-Spektrum.

Die Lage der beiden Resonanzlinien ist abhängig vom Winkel den das Quadrupolmoment des Kerns mit dem EFG bildet. Aufgrund des beschränkten Wertebereichs des Kosinus ergeben sich die folgenden Intervalle:

$$\hbar \cdot \omega_0 + 3 \cdot \hbar \cdot \omega_Q \leq \Delta E_{1,0} \leq \hbar \cdot \omega_0 - 6 \cdot \hbar \cdot \omega_Q$$

$$\hbar \cdot \omega_0 - 3 \cdot \hbar \cdot \omega_Q \leq \Delta E_{0,-1} \leq \hbar \cdot \omega_0 + 6 \cdot \hbar \cdot \omega_Q$$

Im Falle einer Lösung muss Gleichung ( 5 ) bzw. Gleichung ( 6 ) analog den Erläuterungen zur dipolaren Kopplung (Kapitel 2.2.1) den Rotationsbewegungen der Analytmoleküle angepasst werden. Gleichung ( 5 ) geht für dann für den allgemeinen Fall in Gleichung ( 7 ) und im Falle von Deuterium Gleichung ( 6 ) in Gleichung ( 8 )

über. Analog den Erläuterungen zur dipolaren Kopplung stehen die eckigen Klammern für eine zeitliche Mittelung über alle eingenommenen Zustände.

$$E_m = -\hbar \cdot \omega_0 \cdot m + \hbar \cdot \omega_Q \cdot \langle 3 \cdot \cos^2(\Theta) - 1 \rangle \cdot (3 \cdot m^2 - I \cdot (I + 1)) \quad (7)$$

$$E_m = -\hbar \cdot \omega_0 \cdot m + \hbar \cdot \omega_Q \cdot \langle 3 \cdot \cos^2(\Theta) - 1 \rangle \cdot (3 \cdot m^2 - 2) \quad (8)$$

In isotroper Lösung ergibt der zweite Term Null, sodass nur die reine ZEEMAN-Aufspaltung detektiert wird (im Falle von Chloroform-d<sub>1</sub> bspw. ein Singulett). Sind jedoch einzelne Orientierungen weniger wahrscheinlich als andere, resultiert für den zweiten Term ein Wert ungleich Null und eine Quadrupolaufspaltung  $\Delta\nu_Q$  kann beobachtet werden. Ein solches Deuterium-Splitting kann also als Sonde für den Grad der Anisotropie eines untersuchten Systems angesehen werden.

### 2.2.3 Weitere anisotrope NMR-Observablen

Neben den in den vorherigen Kapiteln beschriebenen anisotropen NMR-Observablen gibt es weitere anisotrope Effekte, die für die vorliegende Dissertation jedoch nur eine Rolle spielen..

Die chemische Verschiebung besitzt ebenfalls anisotrope Anteile, wobei von Chemischer Verschiebungsanisotropie (*chemical shift anisotropy* – CSA) gesprochen wird. Die anisotropen Anteile beruhen darauf, dass die Elektronendichte ellipsoid entlang der Bindungen verteilt ist. Die anisotrope Beeinflussung der chemischen Verschiebung ist nun abhängig von der Orientierung der Elektronenwolke zum B<sub>0</sub>-Feld. Im Falle eines idealen Einkristalls, in dem alle Moleküle dieselbe Orientierung aufweisen, erhielte man somit nur eine chemische Verschiebung. Durch einfache Rotation des Einkristalls wäre es möglich, die chemische Verschiebung zu verändern. In Pulverspektren hingegen liegt eine Vielzahl von kleinen Einkristallen vor, alle in verschiedenen Orientierungen. Jeder einzelne Einkristall weist eine eigene chemische Verschiebung auf, was zu einer starken Verbreiterung der Resonanzsignale und somit zu den typischen Pulver-Spektren führt.<sup>[29]</sup> In isotropen Lösungen sind alle

---

Molekülorientierungen gleichwahrscheinlich und - was entscheidend ist – werden so schnell vollzogen, dass nur eine gemittelte Resonanz beobachtet werden kann.

Eine weitere richtungsabhängige NMR-Observable ist die dipolare Kopplung zwischen Elektronen und den Kernspins, die auf das Dipolmoment zurückzuführen ist, welches durch das Vorhandensein ungepaarter Elektronen im Magnetfeld hervorgerufen wird und sich in einem Shift der Resonanzfrequenz manifestiert. Dieser sogenannte „*pseudocontact shift*“ (PCS) ist daher nur in Gegenwart paramagnetischer Teilchen vorhanden. Die Größe des Shifts ist dabei abhängig von der Orientierung des Kernspins relativ zum magnetischen Suszeptibilitätsvektor des paramagnetischen Kerns.<sup>[31]</sup>

## 2.2.4 Residuale anisotrope NMR-Observablen

Wie in den vorherigen Kapiteln beschrieben, bieten anisotrope NMR-Parameter durch ihre Winkel- und Abstandsabhängigkeit ein großes Potential für die Extraktion struktureller Parameter. Vor allem die Vorteile gegenüber konventionellen NMR-Methoden machen deren Nutzung zu einer potentiell interessanten Alternative.

Um solche anisotropen NMR-Parameter messen zu können, muss die freie Beweglichkeit der Moleküle, wie sie in isotroper Lösung vorliegt, unterbunden werden. Das ist am einfachsten durch Messungen im Festkörper realisiert, birgt jedoch einige Nachteile. So sind Festkörperspektren durch die dipolare Kopplung dominiert und die Signale oftmals so breit, dass die Auflösung völlig verloren geht (CSA). Abhilfe für dieses Problem kann durch Verwendung von Orientierungsmedien geschaffen werden (vgl. Kapitel 2.4), welche nur eine partielle Orientierung des Analyten induzieren, sodass zum einen die freie Translation der Moleküle bestehen bleibt, jedoch aber nicht mehr alle Orientierungen relativ zum Magnetfeld die gleiche Wahrscheinlichkeit besitzen. Im zeitlichen Mittel liegt der Analyt damit in einer Vorzugsorientierung vor und so werden Restbeträge der anisotropen Wechselwirkungen detektierbar – sogenannte residuale anisotrope Wechselwirkungen. Im Falle der dipolaren Kopplung wird von residualen dipolaren Kopplungen (RDCs) gesprochen. Diese reduzieren sich, bei ausreichend geringem Orientierungsgrad, in den Größenordnungsbereich der skalaren Kopplungen und kleiner, sodass die

---

Spektren in der Regel vergleichsweise einfach auszuwerten sind. Dasselbe trifft auf die chemische Verschiebungsanisotropie zu. Zwar sind die Signale in der Regel etwas verbreitert, jedoch fernab von der Qualität von Pulverspektren. Die zugehörige Restobservable wird residuale chemische Verschiebungsanisotropie (RCSA) genannt. Im Idealfall manifestieren sich RDCs nur als zusätzlicher Beitrag zur Linienaufspaltung durch die skalare Kopplung  $J$ , sodass eine Gesamtkopplungskonstante  $T$  resultiert.

$$T = J + 2 \cdot D \quad (9)$$

Nach Gleichung ( 9 ) kann ein RDC durch einfache Subtraktion aus der Gesamtkopplungskonstante  $T$  und der skalaren Kopplung  $J$  gewonnen werden. Eine Voraussetzung ist von daher natürlich die Bestimmung der skalaren Kopplung  $J$ . Wie strukturelle Informationen aus den ermittelten RDCs gewonnen werden können ist Gegenstand des nachfolgenden Kapitels.

## **2.3 Residuale dipolare Kopplungen in der Strukturanalytik – Konzeptioneller Hintergrund**

Zur Erläuterung des Vorgehens bei der Extraktion strukturrelevanter Informationen aus den gemessenen RDCs lohnt es sich zunächst eine Klassifizierung der Analyten in solche vorzunehmen, welche durch ein einziges Konformer beschrieben werden können und solche, die aufgrund ihrer Flexibilität durch ein Ensemble an Konformeren beschrieben werden müssen.

Erstere können als rigide Einheit aufgefasst werden, sodass internukleare Abstände leicht aus tabellierten Werten abgeschätzt werden können (z.B.  $r_{CH} = 110$  pm für  $^1D_{CH}$ ). Da die Größe eines RDC dann nur vom Winkel abhängt, den der internukleare Vektor mit dem  $B_0$ -Feld einnimmt, gilt Gleichung ( 3 ). Dieser Sachverhalt wurde auf sehr einfache Weise von der Gruppe um SHAPIRO demonstriert. Sie unterschieden in sesselförmigen Sechsringverbindungen axiale von äquatorialen Protonen durch einfachen Vergleich der gemessenen RDCs. Da die axialen Protonen Kollinearität aufweisen, nehmen sie zu jeder Zeit exakt denselben Winkel zum statischen  $B_0$ -Feld



an und weisen daher auch dieselben RDCs auf. Auf die äquatorialen Protonen trifft das nicht zu, sodass SHAPIRO ET AL. für diese Positionen variierende Werte erhielten.<sup>[32]</sup> Dieser recht geringe Informationsgewinn reicht in der Regel jedoch kaum zum Abschluss einer Konformationsanalyse aus. Eine Quantifizierung kann vorgenommen werden, wenn alle gemessenen dipolaren Restkopplungen der Analyse zugeführt werden. Hierzu muss zunächst die gemittelte Orientierung des Analyten beschrieben werden (eckige Klammern in Gleichung ( 3 )), was bei einem rigiden Molekülgerüst der Molekülrotation gleich kommt.

Eine Lösung für dieses Problem bietet der sogenannte *Alignment-Tensor* dessen Konzept 1963 von SAUPE und ENGLERT eingeführt und 2004 von KRAMER ET AL. edukativ aufbereitet wurde und hier im Folgenden in den wichtigsten Punkten erläutert werden soll.<sup>[33-34]</sup>

Der internukleare Vektor  $\vec{R}$  zweier Spins I und S kann nach Gleichung ( 10 ) über das Produkt des Einheitsvektors  $\vec{r}_0$  und des Kern-Kern-Abstands R ausgedrückt werden.

$$\vec{R} = \vec{r}_0 \cdot R \quad ( 10 )$$

$\vec{r}_0$       Einheitsvektor      R      Länge des Vektors  $\vec{R}$

Analog kann das statische Magnetfeld als Vektor  $\vec{B}$  verstanden werden und nach Gleichung ( 11 ) ausgedrückt werden.

$$\vec{B} = \vec{b}_0 \cdot B \quad ( 11 )$$

$\vec{b}_0$       Einheitsvektor      B      Betrag des B<sub>0</sub>-Feldes

Der Winkel  $\Theta$ , den diese beiden Vektoren  $\vec{R}$  und  $\vec{B}$  mit einander bilden, kann durch das Skalarprodukt (Gleichung ( 12 )) der Einheitsvektoren ausgedrückt werden.

$$\cos(\Theta) = \vec{b}_0 \cdot \vec{r}_0 = \frac{\vec{B}}{B} \cdot \frac{\vec{R}}{R} = \vec{b}_0^T \times \vec{r}_0 \quad ( 12 )$$

Hier ist  $\vec{b}_0^T$  die Transponierte des Zeilenvektors  $\vec{b}_0$ , sodass das Skalarprodukt der Vektoren auch als Matrixprodukt einer  $1 \times 3$ -Matrix mit einer  $3 \times 1$  Matrix geschrieben werden kann.

Im Laborkoordinatensystem (Koordinaten  $x_L, y_L, z_L$ ) ist der Winkel  $\Theta$  zeitabhängig, da sich das Molekül in Lösung bewegt und somit der internukleare Vektor  $\vec{R}$  variiert. Das statische Magnetfeld hingegen, das nach Konvention immer entlang der z-Koordinate orientiert ist, verbleibt konstant (siehe Abbildung 2.5A).

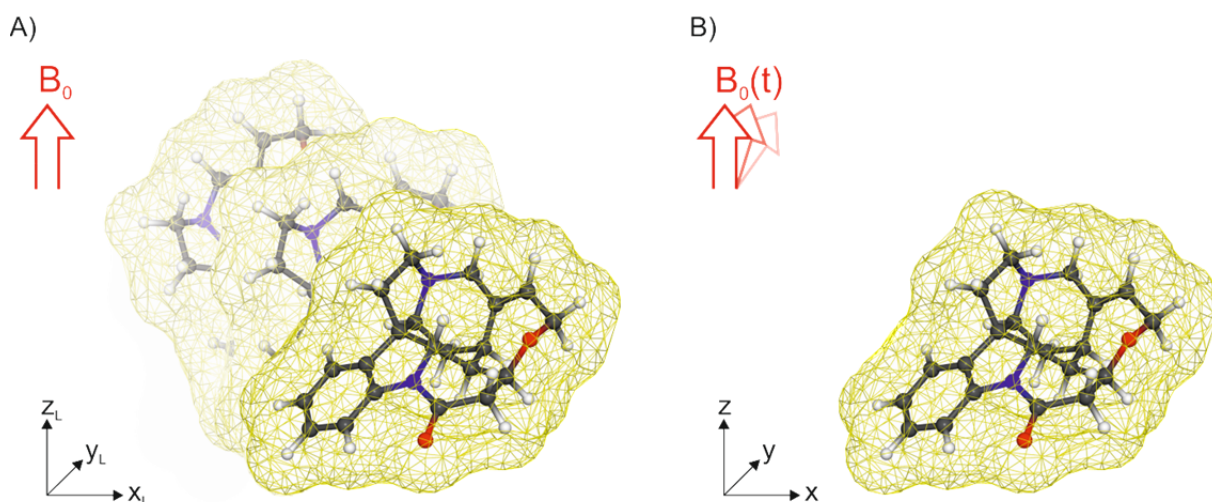


Abbildung 2.5 Effekte der Bewegung eines Moleküls in Lösung aus Sicht des A) Laborkoordinatensystems und B) des molekülfesten Koordinatensystems. Im laborfesten Koordinatensystem verbleibt das Magnetfeld  $B_0$  konstant, während die internuklearen Vektoren variieren. Durch Wechsel in das molekülfeste Koordinatensystem verbleiben die internuklearen Vektoren konstant, während das Magnetfeld eine Funktion der Zeit ist.

Durch Wechsel vom Laborkoordinatensystem in ein molekülfestes Koordinatensystem (Koordinaten  $x, y, z$ ) wird diese Situation invertiert (siehe Abbildung 2.5B). Nun ist der Vektor  $\vec{R}$  konstant, das Magnetfeld jedoch variiert mit der Zeit. Gleichung ( 12 ) geht dann unter Beachtung des zeitlich variierenden Magnetfelds in Gleichung ( 13 ) über.

$$\cos(\Theta) = (b_x(t) \quad b_y(t) \quad b_z(t)) \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} = b_x(t) \cdot r_x + b_y(t) \cdot r_y + b_z(t) \cdot r_z \quad (13)$$

Entsprechend ergibt sich für das in Gleichung ( 3 ) auftauchende Quadrat von Gleichung ( 13 ) die untenstehende Gleichung ( 14 ).

$$\begin{aligned}
\cos^2(\Theta) = & b_x(t)^2 \cdot r_x^2 + b_x(t) \cdot b_y(t) \cdot r_x \cdot r_y + b_x(t) \cdot b_z(t) \cdot r_x \cdot r_z \\
& + b_x(t) \cdot b_y(t) \cdot r_x \cdot r_y + b_y(t)^2 \cdot r_y^2 + b_y(t) \cdot b_z(t) \cdot r_y \cdot r_z \\
& + b_x(t) \cdot b_z(t) \cdot r_x \cdot r_z + b_y(t) \cdot b_z(t) \cdot r_y \cdot r_z + b_z(t)^2 \cdot r_z^2 \quad (14)
\end{aligned}$$

Gleichung ( 14 ) kann vereinfacht und als Matrix-Vektor-Produkt ( 15 ) dargestellt werden.

$$\begin{aligned}
\cos^2(\Theta) = & (r_x \quad r_y \quad r_z) \begin{pmatrix} b_x^2(t) & b_x(t) \cdot b_y(t) & b_x(t) \cdot b_z(t) \\ b_x(t) \cdot b_y(t) & b_y^2(t) & b_y(t) \cdot b_z(t) \\ b_x(t) \cdot b_z(t) & b_y(t) \cdot b_z(t) & b_z^2(t) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} r_x \\ r_y \\ r_z \end{pmatrix} \\
= & \vec{r}_0^T \cdot \mathbf{P} \cdot \vec{r}_0 \quad (15)
\end{aligned}$$

Die Matrix  $\mathbf{P}$  wird als Wahrscheinlichkeitsmatrix bezeichnet. Sie beschreibt die Orientierung des Moleküls zum Magnetfeld und kann als Ellipsoid im molekülfesten Koordinatensystem dargestellt werden. Die Orientierung dieses Ellipsoids ist innerhalb des molekülfesten Koordinatensystems im zeitlichen Mittel konstant. Außerdem definiert das Ellipsoid ein spezielles Koordinatensystem, dessen Ursprung im seinem Zentrum zu finden ist. Die Eigenwerte  $P_i$  der Wahrscheinlichkeitsmatrix können als die Wahrscheinlichkeit angesehen werden, das Magnetfeld  $B_0$  entlang der Hauptachsen  $\tilde{x}$ ,  $\tilde{y}$  und  $\tilde{z}$  des Ellipsoids zu finden und müssen daher in Summe 1 ergeben (siehe Gleichung( 16 )). Es wird auch vom Wahrscheinlichkeitstensor  $\mathbf{P}$  gesprochen.

$$\mathbf{P} = P_{\tilde{x}} + P_{\tilde{y}} + P_{\tilde{z}} = 1 \quad (16)$$

In isotroper Lösung müssen alle drei Hauptachsen den Wert 1/3 aufweisen, da keinerlei Vorzugsorientierung besteht. Das Ellipsoid stellt sich dann als Kugel dar. Bei einem vollständig orientierten Molekül hingegen sind  $P_{\tilde{x}}$  und  $P_{\tilde{y}}$  gleich Null, während  $P_{\tilde{z}} = 1$  ist. Das Ellipsoid reduziert sich dann zu einer Linie in Richtung des Magnetfeldes.

Das zeitliche Mittel des Winkels  $\Theta$  kann bei Kenntnis der Koordinaten  $r_{\tilde{x}}$ ,  $r_{\tilde{y}}$  und  $r_{\tilde{z}}$  des Einheitsvektors  $\vec{r}_0$  im ellipsoidischen Hauptachsensystem leicht durch Gleichung ( 17 ) berechnet werden.

$$\langle \cos^2(\Theta) \rangle = P_{\tilde{x}} \cdot r_{\tilde{x}}^2 + P_{\tilde{y}} \cdot r_{\tilde{y}}^2 + P_{\tilde{z}} \cdot r_{\tilde{z}}^2 \quad (17)$$

Durch Kombination von Gleichung ( 17 ) und Gleichung ( 3 ) kann für jedes Spinpaar I und S die residuale dipolare Kopplung  $D_{IS}$  berechnet werden, solange Orientierung und Hauptachsen des Wahrscheinlichkeitstensors bekannt sind.

$$\begin{aligned} D_{IS} &= -\frac{3 \cdot \mu_0 \cdot \hbar \cdot \gamma_I \cdot \gamma_S}{16 \cdot \pi^2 \cdot r_{IS}^3} \cdot \langle (P_{\tilde{x}} \cdot r_{\tilde{x}}^2 + P_{\tilde{y}} \cdot r_{\tilde{y}}^2 + P_{\tilde{z}} \cdot r_{\tilde{z}}^2) - 1/3 \rangle \\ &= -\frac{3 \cdot \mu_0 \cdot \hbar \cdot \gamma_I \cdot \gamma_S}{16 \cdot \pi^2 \cdot r_{IS}^3} \cdot \langle \vec{r}_0^T \cdot \mathbf{P} \cdot \vec{r}_0 - 1/3 \rangle \end{aligned} \quad (18)$$

In einschlägiger NMR-Literatur hat es sich durchgesetzt, nicht den Wahrscheinlichkeits-Tensor  $\mathbf{P}$  zu benutzen, sondern den spurlosen *Alignment-Tensor*  $\mathbf{A}$ , der jedoch einfach über Gleichung ( 19 ) mit  $\mathbf{P}$  verknüpft ist ( $\mathbf{1}$  ist der Einheitstensor).

$$\mathbf{A} = \mathbf{P} - \frac{1}{3} \cdot \mathbf{1} \quad (19)$$

Es kann leicht gezeigt werden, dass aus Gleichung ( 18 ) durch Umformung Gleichung ( 20 ) resultiert.

$$D_{IS} = -\frac{3 \cdot \mu_0 \cdot \hbar \cdot \gamma_I \cdot \gamma_S}{16 \cdot \pi^2 \cdot r_{IS}^3} \cdot \langle \vec{r}_0^T \cdot \mathbf{A} \cdot \vec{r}_0 \rangle \quad (20)$$

Der *Alignment-Tensor*  $\mathbf{A}$  ist anders als der Wahrscheinlichkeits-Tensor  $\mathbf{P}$  nicht mehr als Ellipsoid darstellbar, da die Hauptachsen wie folgt miteinander verknüpft sind:

$$A_{\tilde{x}} = P_{\tilde{x}} - \frac{1}{3} \quad (21)$$

$$A_{\bar{y}} = P_{\bar{y}} - \frac{1}{3} \quad (22)$$

$$A_{\bar{z}} = P_{\bar{z}} - \frac{1}{3} \quad (23)$$

Da  $\sum_i A_i = 0$  gilt, muss immer eine Hauptachse  $A_i$  einen negativen Wert annehmen wenn  $A \neq 0$  ist.

Konsequenterweise kann Gleichung ( 20 ) natürlich auch im Sinne der Eigenwerte des Alignment-Tensors angegeben werden, sodass Gleichung ( 25 ) unter Einbeziehung von Gleichung ( 24 ) resultiert.

$$\langle \cos^2(\Theta) - \frac{1}{3} \rangle = A_{\bar{x}} \cdot r_{\bar{x}}^2 + A_{\bar{y}} \cdot r_{\bar{y}}^2 + A_{\bar{z}} \cdot r_{\bar{z}}^2 \quad (24)$$

$$D_{IS} = - \frac{3 \cdot \mu_0 \cdot \hbar \cdot \gamma_I \cdot \gamma_S}{16 \cdot \pi^2 \cdot r_{IS}^3} \cdot \langle A_{\bar{x}} \cdot r_{\bar{x}}^2 + A_{\bar{y}} \cdot r_{\bar{y}}^2 + A_{\bar{z}} \cdot r_{\bar{z}}^2 \rangle \quad (25)$$

Aus den gemessenen RDCs kann der *Alignment-Tensor* **A** gewonnen werden, welcher Informationen zur gemittelten Orientierung enthält. Es verbleibt jedoch das Problem, die Strukturinformationen aus dem Alignment-Tensor zu extrahieren.

Wie bereits erwähnt, handelt es sich bei dem *Alignment-Tensor* **A** um eine spurlose Matrix, die aus drei Mal drei Matrixelementen besteht. Durch ihre Symmetrie ist sie durch fünf unabhängige Elemente vollständig definiert. Daher ist es auch notwendig, mindestens fünf linear unabhängige RDCs experimentell zu bestimmen. Unabhängig bedeutet in diesem Zusammenhang, dass die den RDCs zugehörigen internuklearen Vektoren nicht parallel sind und höchstens drei von ihnen in einer Ebene liegen. Daneben werden die internuklearen Abstände  $r_{IS}$ , sowie Winkelinformationen benötigt, die bei starren Molekülen meist in sehr guter Näherung oder sogar exakt durch ein Strukturmodell ermittelt werden können.

Mit Hilfe dieser Daten können dann die Matrix-Elemente des *Alignment-Tensors* **A** bestimmt werden, wobei bei Verwendung von nur fünf RDCs immer eine eindeutige Bestimmung des Tensors **A** erfolgt, unabhängig von dem als Input verwendeten Strukturvorschlag. Strukturelle Informationen können daher erst ab Verwendung von mindestens sechs RDCs gewonnen werden. Da damit ein überbestimmtes Gleichungssystem vorliegt, wird zu dessen Lösung meist auf eine Singulärwertzerlegung (*singular value decomposition*, SVD) zurückgegriffen, als deren

Ergebnis die fünf Elemente des *Alignment-Tensors A*, dessen Eigenwerte und Eigenvektoren, sowie verschiedene Gütekriterien zur Lösbarkeit des Gleichungssystems erhalten werden. Daneben können aus dem *Alignment-Tensor* theoretische RDCs berechnet werden, die für den gegebenen Strukturvorschlag die beste Lösung des Gleichungssystems darstellen. Eine Korrelation der berechneten und experimentellen RDCs erlaubt dann eine Aussage über die Güte des Strukturvorschlags zu treffen. Das untenstehende Fließbild (Abbildung 2.6) zeigt das Vorgehen nochmals schematisch.

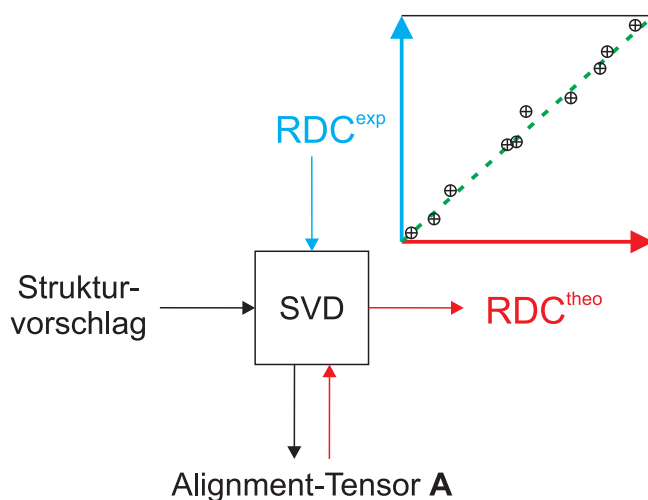


Abbildung 2.6 Fließbild zum Ablauf einer SVD-basierten Strukturanalyse.

Wichtig an dieser Stelle ist zu erwähnen, dass eine gute Korrelation zunächst nichts weiter bedeutet, als dass der verwendete Strukturvorschlag kompatibel mit den experimentell bestimmten RDCs ist, ihn jedoch nicht beweist. Es ist durchaus möglich, dass eine weitere Struktur ebenfalls zu einer guten Korrelation führen würde. Daher ist es zum Beispiel bei der Bestimmung von Relativkonfigurationen notwendig alle in Frage kommenden Diastereomere in die Analyse miteinzubeziehen. Umgekehrt jedoch schließt eine schlechte Korrelation sehr wohl einen Strukturvorschlag aus, sodass eine Strukturfalsifizierung wesentlich leichter ist.

Das oben beschriebene Konzept des *Alignment-Tensors A*, sowie die darauf aufbauende SVD-basierte Strukturanalyse gelten streng nur für starre Molekülgerüste (bzw. starre Molekülfragmente). Liegt konformationelle Flexibilität vor, so gestaltet sich das Vorgehen komplizierter. Nun muss in Gleichung ( 3 ) nicht nur der Mittelungsprozess

aufgrund der Molekülrotation beachtet werden, sondern auch aufgrund der intramolekularen Flexibilität (es sei denn beide Mittelungsprozesse laufen auf deutlich verschiedenen Zeitskalen ab). Des Weiteren ist bei Messung von RDCs  $^{n>1}D_{CH}$  unter Umständen auch der Abstand  $r_{IS}$  diesem konformationellen Mittelungsprozess unterworfen (siehe Gleichung ( 4 )). Es ergeben sich somit die Gleichungen ( 26 ) und ( 27 ), in denen der Mittelungsprozess in Folge der Molekülrotation durch die eckigen Klammern und der Mittelungsprozess durch die Flexibilität durch den Balken angedeutet ist.

$$D_{IS} = -\frac{\mu_0 \cdot \hbar \cdot \gamma_I \cdot \gamma_S}{16 \cdot \pi^2 \cdot r_{IS}^3} \cdot \langle \overline{3 \cdot \cos^2(\Theta)} - 1 \rangle \quad (26)$$

$$D_{IS} = -\frac{\mu_0 \cdot \hbar \cdot \gamma_I \cdot \gamma_S}{16 \cdot \pi^2} \cdot \left\langle \overline{\frac{3 \cdot \cos^2(\Theta) - 1}{r_{IS}^3}} \right\rangle \quad (27)$$

Analog den Überlegungen, die zu den rigiden Strukturen angestellt wurden, sind auch für flexible Moleküle strukturelle Vorschläge notwendig. Nur ist in diesem Fall ein Strukturvorschlag nicht mehr ausreichend, sondern ein Ensemble an Konformeren (und das für jedes mögliche Diastereomer) muss definiert werden. Die Generierung der Strukturen erfolgt meist durch MD-Simulationen oder quantenmechanische Berechnungen.

Da im Prinzip jedes Konformer eines Ensembles, in Abhängigkeit der mit diesem Konformer assoziierten Molekülgeometrie, eine eigene Vorzugsorientierung besitzen kann, sollte unter physikalisch korrekten Bedingungen auch jedes einzelne Konformer durch einen diskreten Tensor beschrieben werden. Der Ansatz wird als *multiconformer-multitensor-Technique* (MCMT) bezeichnet. Aufgrund der diskreten Tensoren ist die Methode jedoch mit der experimentellen Limitierung verknüpft, dass pro Tensor auch mindestens fünf linear unabhängige RDCs vorhanden sein müssen. Je flexibler also der Analyt, durch umso mehr Konformere muss er beschrieben werden und dementsprechend mehr RDCs werden benötigt. Diese Limitierung ist sicherlich auch einer der Gründe dafür, weshalb bislang nur wenige Beispiele der MCMT-Methode in der Literatur beschrieben wurden (siehe hierzu Abschnitt 2.5.1).<sup>[35-36]</sup>

Eine Vereinfachung gelingt durch Verwendung des *multiconformer-singletensor-Ansatzes* (MCST). Dabei wird das gesamte Konformeren-Ensemble durch einen

einzelnen Tensor beschrieben, was die Anzahl der benötigten RDCs reduziert und damit wesentlich praktikabler ist. Voraussetzung hierbei ist, dass sich die „molekulare Form“ des Analyten nicht signifikant verändert (eine kugelförmige Konformation wird anders orientiert als eine stäbchenförmige Konformation und muss daher idealerweise durch jeweils einen eigenen Tensor beschrieben werden). Trotz der sicherlich diskussionswürdigen Annahme, ein gesamtes Konformer-Ensemble durch einen einzigen Tensor zu beschreiben, konnte durch THIELE ET AL. und SUN ET AL. an unterschiedlichen Analyten gezeigt werden, dass mit beiden Methoden (MCMT und MCST) oft gleiche Ergebnisse erzielt werden können.<sup>[35-36]</sup>

Analog der Vorgehensweise bei rigiden Molekülen, wird auch bei der MCST-Methodik eine SVD durchgeführt, nur dass in diesem Fall die Komponenten des Konformer-Ensembles inkrementiert werden und für jede einzelne Konformer-Komposition verschiedene Güte-Faktoren der Korrelation zwischen experimentellen und berechneten RDCs erhalten werden. Die stärkste Korrelation ergibt nicht nur die relative Konfiguration sondern auch die Zusammensetzung des zugehörigen Konformer-Ensembles.

Eine weitere Methode Konformer-Ensembles zu beschreiben, ist es alle Strukturen zu einer mittleren Struktur zu kombinieren. Obgleich diese sehr grobe Methode in Einzelfällen zum Erfolg führt, sollte aber prinzipiell Abstand davon genommen werden, flexible Moleküle auf diese Weise zu beschreiben.<sup>[37]</sup> Für einzelne Gruppen jedoch - zum Beispiel im Falle einer Methyl-Gruppe - ist es sehr sinnvoll, die konformationelle Mittelung durch die Rotation um die C-C-Verbindungsachse zu beschreiben. So wird eine  $^1D_{CH}$ -Kopplung einer Methylgruppe gemäß Gleichung ( 28 ) in eine  $^1D_{CC}$ -Kopplung um- und die konformationelle Mittelung durch die Rotation somit *de facto* heraus gerechnet.<sup>[38]</sup>

$$^1D_{CC} = -^1D_{CH} \cdot \frac{3 \cdot \gamma_C \cdot r_{CH}^3}{\gamma_H \cdot r_{CC}^3} \quad (28)$$

Ein 1999 von PRESTEGARD ET AL. beschriebenes und auf Proteinstrukturen angewandtes Verfahren unterteilt das zu untersuchende Molekül in diskrete Untereinheiten.<sup>[39]</sup> Für jede dieser Untereinheiten wird ein lokaler *Alignment-Tensor* bestimmt, der im Folgenden mit den anderen Tensoren in Beziehung gesetzt werden muss. Das



---

Verfahren, dass unter geringer konzeptioneller Variation von THIELE und STEVENSSON 2009 auch auf kleine organische Moleküle angewandt werden konnte,<sup>[40]</sup> stößt jedoch schnell an seine Grenzen, da natürlich auch in diesem Fall pro lokalem Tensor mindestens fünf linear unabhängige RDCs benötigt werden.

Nachdem in diesem Kapitel erläutert wurde, wie aus einem Satz experimenteller RDCs strukturelevante Informationen extrahiert werden können, soll sich das folgende Kapitel mit der Grundvoraussetzung zur Beobachtbarkeit anisotroper NMR-Observablen befassen: der Generierung einer anisotropen Messumgebung.

## 2.4 Orientierungsmedien

Der erste Bericht eines partiell orientierten Analyten stammt aus dem Jahre 1953 und zeigt das Protonen-Spektrum von *para*-Azoxyanisol oberhalb seiner Phasenübergangstemperatur in den thermotrop flüssigkristallinen Zustand.<sup>[41]</sup> Die Arbeit blieb weitestgehend unbeachtet, was sicherlich auch der Tatsache geschuldet ist, dass die Autoren damals keinerlei Deutung zu der beobachteten Linienverbreiterung und dem Aufspaltungsmuster anstellen konnten. Erst die Arbeiten von SAUPE ab dem Jahre 1963 lieferten eine vollständige theoretische Erklärung zu den beobachteten Effekten und legten den Grundstein für Weiterentwicklungen.<sup>[34, 42]</sup> DELOCHE und SAMULSKI konnten 1981 dann zeigen, dass nicht nur flüssig-kristalline Phasen, sondern auch gequollene Polymergele in der Lage sind, Moleküle partiell zu orientieren und es somit erlauben anisotrope NMR-Observablen zu detektieren.<sup>[43]</sup> Allgemein wird jedes Medium, das zur Messung anisotroper NMR-Observablen eines darin gelösten Analyten eingesetzt werden kann, als Orientierungs-Medium (*Alignment*-Medium) bezeichnet, ganz gleich auf welchem physikalischen Prinzip das orientierende Vermögen beruht. Die heutzutage eingesetzten Orientierungs-Medien lassen sich in die folgenden drei Kategorien einteilen:

1. Gestreckte und gestauchte Polymer-Gele
2. Flüssigkristalline Phasen
3. Paramagnetische Ionen

Bei der Analyse kleiner Moleküle finden vor allem Vertreter der ersten beiden Gruppen Anwendung und sollen daher im Folgenden näher erläutert werden. Letztgenannte Gruppe findet hauptsächlich in der Analyse biomakromolekularer Strukturen Anwendung und wird daher nicht weiter ausgeführt. Der interessierte Leser sei hierfür auf einschlägige Literatur verwiesen.<sup>[44-46]</sup>

### 2.4.1 Gestreckte und gestauchte Polymergele

Aufbauend auf den Ergebnissen von DELOCHE und SAMULSKI, denen es durch Messung von Quadrupolaufspaltungen verschiedener deuterierter Lösungsmittel gelang zu zeigen, dass quervernetzte Poly(isopren)- und Poly(dimethylsiloxan)-Stäbchen innerhalb eines NMR-Röhrchens anisotrop quellen, berichteten im Jahre 2000 die beiden Gruppen um GRZESIEK und TYCKO unabhängig voneinander von der Verwendung von quervernetzten und in Wasser gequollenem Poly(acrylamids) zur Messung von RDCs und der darauf basierenden Konformationsanalyse zweier biomakromolekularer Verbindungen.<sup>[43, 47-48]</sup> Im Jahre 2004 waren es dann LUY ET AL. die die Methode erstmals auch auf organische Lösungsmittel ausweiteten und somit Kompatibilität mit der Konformationsanalyse kleinerer organischer Moleküle in Gelen schufen.<sup>[49]</sup>

Die Anisotropie wird in Gelen erst durch den Quellvorgang induziert. Ein Polymer-Stäbchen, das in ein NMR-Röhrchen eingebracht wird, wird durch Zugabe eines geeigneten Lösungsmittels solange in alle drei Raumrichtungen aufquellen, bis die begrenzenden Wände des Röhrchens erreicht sind (siehe hierzu Abbildung 2.7 links).

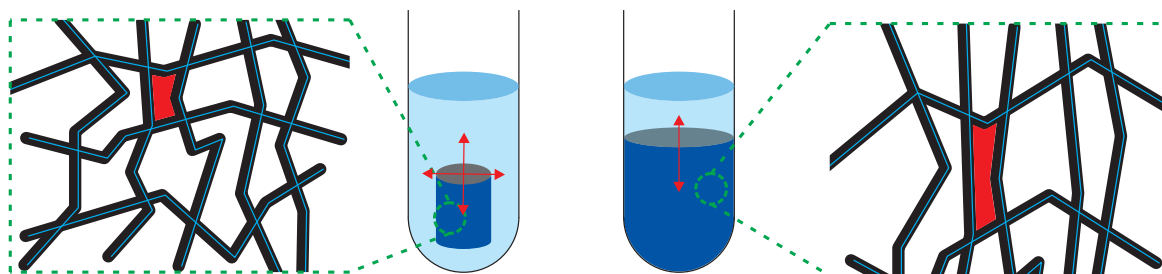


Abbildung 2.7 Schematische Darstellung des SAG-Prinzips. Links: Durch Eindiffundieren von Lösemittel beginnt das Polymer-Gel (dunkelblau) isotrop in alle Raumrichtungen aufzuquellen (rote Pfeile). Auch die Maschen des Gelnetzwerkes weisen einen isotropen Charakter auf. Ab Erreichen der Glaswand ist kein isotropes Quellen mehr möglich (rechts). Es werden Scherkräfte induziert und das Gel quillt nur noch vertikal. Die Kavitäten weisen einen prolaten Charakter auf.

---

Zu diesem Zeitpunkt ist das Gel, bzw. die darin enthaltenen Kavitäten vollständig isotrop. Erst weiteres Aufquellen ändert diesen Sachverhalt (Abbildung 2.7 rechts). Durch die Begrenzung werden Scherkräfte induziert, die zu einer uniaxialen Streckung des Gels führen. Die Kavitäten innerhalb des Gelnetzwerkes weisen nun einen prolatischen Charakter auf und die so entstandene Anisotropie induziert auf im Lösungsmittel gelöste Analytmoleküle (und natürlich die Lösemittel-Moleküle selbst) eine Vorzugsorientierung. Dieser Effekt wird als *strain-induced Alignment in a Gel* (SAG) bezeichnet. Umgekehrt erzeugt Kompression der Gele oblate Kavitäten, welche ebenfalls in der Lage sind Analyten zu orientieren.<sup>[50]</sup>

Einen großen Vorteil der Verwendung von Gelen gegenüber den in Kapitel 2.4.2 besprochenen flüssigkristallinen Phasen besteht in der nahezu beliebigen Skalierbarkeit der Orientierungsstärke. Neben dem, während der Synthese des Gels eingestellten Vernetzungsgrad, spielt vor allem der Durchmesser des Polymerstäbchens eine große Rolle. Bei einem gegebenen Quervernetzungsgrad gilt: Je größer der Durchmesser, desto größer der Gleichgewichtsdurchmesser des Gels im gequollenen Zustand, desto größer ist auch die Streckung, die das Gel erfährt und somit auch desto größer die Orientierungsstärke. Daneben besteht außerdem die Möglichkeit der Verwendung des durch KUCHEL ET AL. entwickelten und durch LUY ET AL. optimierten Streckapparats, der es erlaubt, die Orientierungsstärke einer gegebenen Probe durch manuelles Strecken des Gels genau einzustellen.<sup>[51-53]</sup> Umgekehrt konnten GIL ET AL. zeigen, dass eine Skalierung der Alignment-Stärke auch durch Kompression des Gels mit Hilfe eines SHIGEMI-Stempels möglich ist.<sup>[50]</sup> Erwähnt werden muss an dieser Stelle natürlich auch die Skalierung mittels Temperaturveränderung. In diesem Fall wird dem System thermische Energie zugeführt (oder durch Abkühlung entzogen) und somit Rotationsfreiheitsgrade für den Analyten eröffnet (oder eben verschlossen). Begrenzend wirken nur Schmelz- und Siedepunkte des verwendeten Lösungsmittels. Thermisches Skalieren ist natürlich auch auf die flüssigkristallinen Phasen übertragbar, obgleich es dort zu Problemen kommen kann, die in Kapitel 2.4.2 besprochen werden.

Nachteile bei der Verwendung von Gelen bestehen vor allem in den vergleichsweise langen Präparationsdauern. Es kann Wochen (in Einzelfällen auch Monate) dauern bis ein Gel seinen Gleichgewichtszustand erreicht hat, genauso wie es einige Zeit benötigt den Analyten in das Gel eindiffundieren zu lassen. Das kann vor allem bei labilen oder

empfindlichen Substanzen schnell zu einem Problem werden. Gele enthalten in der Regel auch unverbrauchtes Monomer oder unter Umständen radikalische Zentren aus der Polymerisation, die eine Messung stören oder aber reaktiv gegenüber dem Analyten auftreten können. Größere Probleme können auch durch Polymerrest-Signale entstehen, die relevante Analytsignale überdecken.

Trotz alledem, hat vor allem die einfache Handhabung in den letzten Jahren zu vielen erfolgreichen, gelbasierten Strukturanalysen geführt. Seit den ersten Pionierarbeiten durch TYCKO, GRZESIEK, aber auch LUY ist stetig an der Entwicklung neuer gelbasierter Alignment-Medien gearbeitet worden und so stehen heute für nahezu beliebige Lösemittel geeignete Gele zur Verfügung (siehe Tabelle 2.1).

Tabelle 2.1 Auswahl einiger auf dem SAG-Prinzip basierenden Alignment-Medien. Sortierung chronologisch nach Publikationsdatum. Cl: crosslinked; c: covalent; nc: non-covalent; \*: chiral und nicht racemisch.

#	Gel	Kompatibilität	Referenz
1	Poly(acrylamid) ( <b>PAA</b> )	D <sub>2</sub> O	[47-48]
2	Poly(acrylat/acrylamid) ( <b>PAA<sup>(-)</sup></b> )	D <sub>2</sub> O	[54]
3	Poly(styrol) ( <b>PS</b> )	CDCl <sub>3</sub> , CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , THF-d <sub>8</sub> , C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , etc.	[49, 55]
4	Poly(dimethylsiloxan) ( <b>PDMS</b> )	CDCl <sub>3</sub> , THF-d <sub>8</sub> , C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , Dioxan, <i>n</i> -Hexan, etc.	[56]
5	Poly(AMPS/acrylamid) ( <b>PH-gel</b> )	D <sub>2</sub> O, DMF-d <sub>7</sub> , DMSO-d <sub>6</sub>	[57]
6	Gelatine (*)	D <sub>2</sub> O	[58]
7	Poly(vinylacetat) ( <b>PVAc</b> )	DMSO-d <sub>6</sub> , MeOD, THF-d <sub>8</sub> , Dioxan, etc.	[59]
8	Kollagen (*)	D <sub>2</sub> O	[60]
9	Poly(acrylnitril) ( <b>PAN</b> )	DMSO-d <sub>6</sub> , DMF	[61]
10	Poly(methylmethacrylat) ( <b>PMMA</b> )	CDCl <sub>3</sub> , CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , CD <sub>3</sub> CN, C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , etc.	[62]
11	Poly([D] <sub>n</sub> styrol) ( <b>PS[D]<sub>n</sub></b> )	CDCl <sub>3</sub> , CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , THF-d <sub>8</sub> , C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , etc.	[63]
12	e <sup>-</sup> Gelatine (*)	DMSO-d <sub>6</sub> , D <sub>2</sub> O	[64]
13	Poly([D] <sub>n</sub> acrylnitril) ( <b>PAN[D]<sub>n</sub></b> )	DMSO-d <sub>6</sub> , DMF	[65]
14	Poly(guanidin/Styrol) ( <b>ncPGua@PS</b> ) (*)	CDCl <sub>3</sub> , CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , THF-d <sub>8</sub> , C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , etc.	[66]
15	Poly(guanidin/Styrol) ( <b>cPGua@PS</b> ) (*)	CDCl <sub>3</sub> , CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , THF-d <sub>8</sub> , C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , etc.	[67]
16	Poly(urethan) ( <b>ncPU</b> )	CDCl <sub>3</sub> , CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub>	[68]
17	Poly(urethan) ( <b>cPU</b> )	CDCl <sub>3</sub> , CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , Hexan, DMF, TFE-d <sub>3</sub>	[68]
18	Poly(APhES/acrylamid) ( <b>PH*-gel</b> ) (*)	D <sub>2</sub> O, DMF-d <sub>7</sub> , DMSO-d <sub>6</sub>	[69]
19	Poly(γ-Benzyl-L-Glutamat) ( <b>clPBLG</b> ) (*)	CDCl <sub>3</sub>	[70]
20	Poly(ethylenoxid) ( <b>PEO</b> )	CDCl <sub>3</sub> , Aceton-d <sub>6</sub> , DMSO-d <sub>6</sub> , C <sub>6</sub> D <sub>6</sub> , etc.	[71]

Viele der aufgelisteten Gele sind vergleichsweise einfach herzustellen. So lassen sich beispielsweise **PS** und **PVAc** durch radikalische Bulkpolymerisation der Monomere in Gegenwart eines Quervernetzers erzeugen, was es sehr einfach gestattet, den Durchmesser und vor allem die erforderliche Form des Stäbchens zu kontrollieren. Die auf Acrylamid basierten Gele **PAA**, **PAA<sup>(-)</sup>** und **PH-gel**, sowie **PH\*-gel** werden ebenfalls durch radikalische Polymerisation erzeugt. Jedoch muss in diesen Fällen aus Lösung polymerisiert und vernetzt werden. Dies führt dazu, dass es

---

nach erfolgter Synthese notwendig ist, die erzeugten Gele zu trocknen. Dabei kann es zu Rissen kommen, was die Präparation fehlerfreier Polymer-Stäbchen schwieriger gestaltet als die Synthese im Bulk. Eine Vernetzung in Lösung liegt auch der Vergelung zu **clPBLG** zu Grunde, wenngleich der ablaufende Mechanismus ein gänzlich anderer ist. Andere Gele sind aufgrund der angewandten Quervernetzungsverfahren nicht ohne weiteres herzustellen. Hierzu zählen **PDMS**, **PAN**, **cPU** und **PEO**. Sie werden durch Bestrahlung von Lösungen der linearen Polymere mit beschleunigten Elektronen erzeugt, was apparativ nicht einfach zu realisieren ist (es wird ein Synchrotron benötigt). Ein chemisch quervernetztes Copolymerisat auf **PEO**-Basis ist ebenfalls beschrieben, weist jedoch ein schlechteres Quellverhalten auf.<sup>[71]</sup>

Ein Schritt in Richtung der kommerziellen Verfügbarkeit ist im Fall von **ncPU** geschaffen worden. Die Vergelung erfolgt hierbei nicht chemisch, sondern rein physikalisch, weswegen eine Vernetzungsreaktion entfällt. Durch einfaches Extrudieren können Polymerstäbchen erhalten werden, die aufgrund des elastomeren Verhaltens von PU rein theoretisch auch aufgewickelt werden können. Eine immer gleichbleibende Qualität und große Mengen sind so sehr einfach zu realisieren.

Das ist ebenfalls bei Gelatine und Kollagen der Fall. Als Naturprodukte sind beide in großen Mengen verfügbar, jedoch sind sie aufgrund der Inkompatibilität mit organischen Lösungsmitteln nur von begrenztem Nutzen.

Beiden Alignment-Medien ist jedoch die bemerkenswerte Tatsache zu Eigen, dass sie durch ihre Homochiralität diastereomorphe Wechselwirkungen mit einem gegebenen Enantiomerenpaar eingehen und somit eine bestimmte Vorzugsorientierung pro Enantiomer induzieren. Dies ist gleichbedeutend mit der Erzeugung zweier diskreter Signalsätze, was eine Grundvoraussetzung für eine zukünftige Aufklärung der absoluten Konfiguration darstellt. Man spricht von Enantiodifferenzierung (oder auch Enantiodiskriminierung) bzw. Enantiomeren-differenzierender Orientierung (oder auch DOE: Differential order effect<sup>[72]</sup>).

Der Versuch das enantiodiskriminierende Vermögen mit der Kompatibilität zu organischen Lösungsmitteln zu vereinen, hat zur Entwicklung weiterer Gele beigetragen. So konnten LUY ET AL. eine kovalente Quervernetzung von Gelatine durch Bestrahlung mit beschleunigten Elektronen erreichen. Das Bemerkenswerte ist, dass die so hergestellte e<sup>-</sup>-Gelatine nun eine Quellbarkeit in DMSO-d<sub>6</sub> aufweist. Es konnten

so die beiden Enantiomere der Aminosäure Alanin differenzierend orientiert werden.<sup>[64]</sup>

Auch das **PH\*-gel** ist in polaren, organischen Lösungsmitteln quellbar und zeigt das gewünschte enantiodiskriminierende Verhalten. Jedoch gilt dies nur für Analyten, die eine Amin-Funktionalität tragen. Andernfalls werden die Analyten zwar orientiert, eine Differenzierung findet jedoch nicht statt.

Auch das Gel **ncPGua@PS** wurde in Hinblick auf enantiodiskriminierendes Verhalten entwickelt und folgte einem denkbar einfachem Konzept (Abbildung 2.8A). Es wurde hierzu in der eigenen Diplomarbeit das helikal-chirale Polymer **(R)-PPEMG**<sup>[73]</sup>, von dem bekannt war, dass seine lyotrop flüssig-kristalline Phase ein starkes enantiodiskriminierendes Vermögen zeigt (siehe hierzu auch Abschnitt 2.4.2), in eine quervernetzte Poly(styrol)-Matrix nicht-kovalent eingebettet.

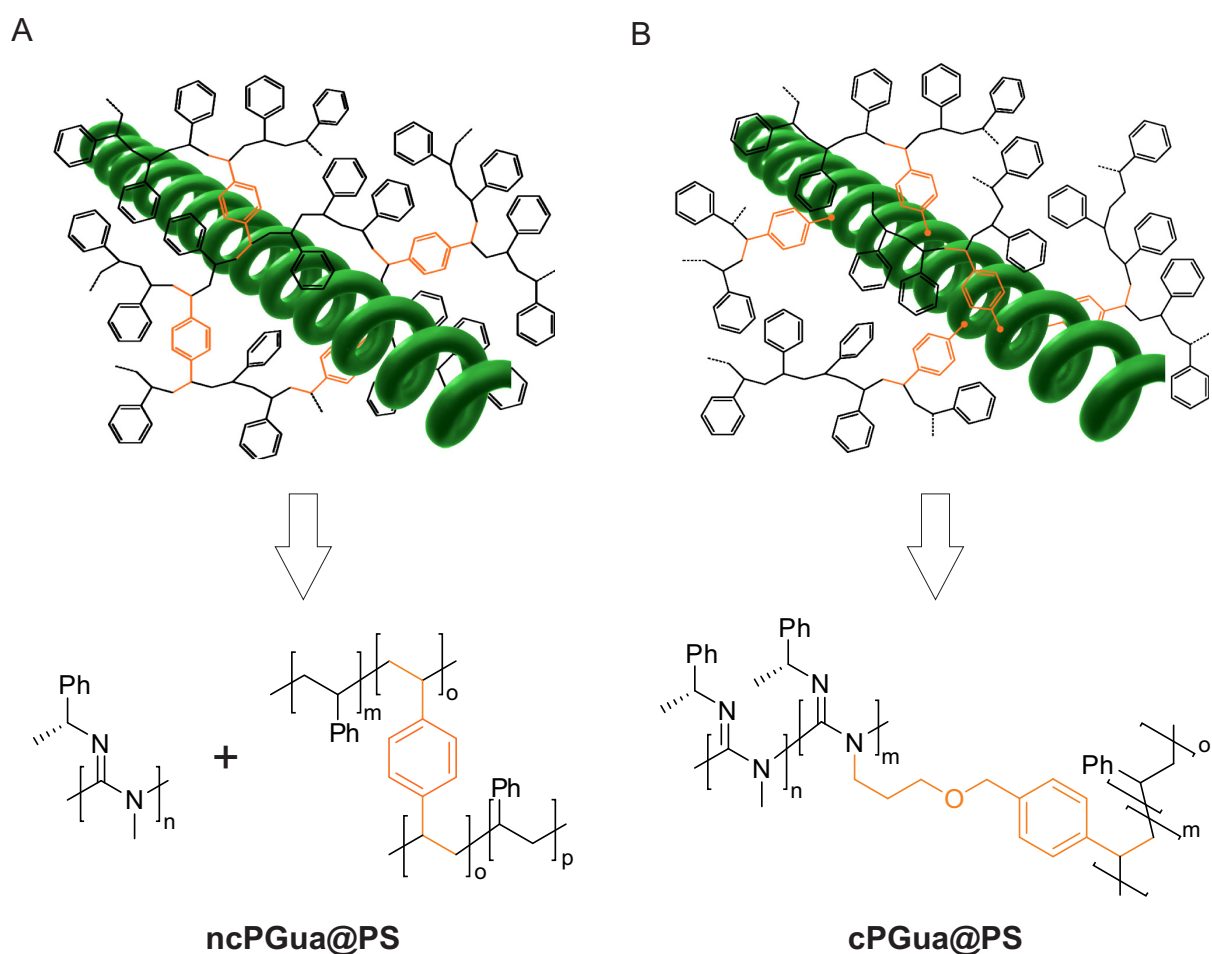


Abbildung 2.8 Konzept der eingebetteten Helices. A) **ncPGua@PS**: das helikal-chirale Poly(guanidin) wird nicht-kovalent in eine PS-Matrix eingebettet. B) **cPGua@PS**: das helikal-chirale Poly(guanidin) wird kovalent in die PS-Matrix eingebettet.

---

Die entstandenen Gele zeigten Hinweise auf ein enantiodifferenzierendes Alignment und vereinten dieses Verhalten mit allen positiven (aber auch negativen) Eigenschaften von **PS**.<sup>[66]</sup> Die Weiterentwicklung des eben vorgestellten Gels war **cPGua@PS** (Abbildung 2.8B). Hierbei wurde das **(R)-PPEMG** kovalent in die Poly(styrol)-Matrix eingebunden. Es konnte zweifelsfrei gezeigt werden, dass die so hergestellten Gele den chiralen Charakter des **(R)-PPEMG** übernommen haben (wenn auch in abgeschwächter Form).<sup>[67]</sup>

Wie im Beispiel der e<sup>-</sup>-Gelatine konnte auch **clPBLG** nach dem Konzept eines quervernetzten helikal chiralen Polymers hergestellt werden. In diesem Fall jedoch kam ein chemischer Quervernetzer zum Einsatz und die hergestellten Gele zeigten sogar ein stärkeres enantiodifferenzierendes Vermögen (für den untersuchten Analyten) als ihr „Mutterpolymer“ **PBLG**.

Auch die Vermeidung störender Polymerrestsignale zur Optimierung der Spektrenqualität führte im vergangenen Jahrzehnt zu mehreren Neuentwicklungen. Beispielsweise erzeugt das **PDMS**-Gel nur ein einzelnes Polymerrestsignal bei 0 ppm und stört somit die wenigsten Strukturanalysen. Elegant wurde dieses Problem auch von LUY ET AL. gelöst, die die beiden etablierten Gele **PS** und **PAN** in ihren perdeuterierten Varianten **PS[D]<sub>n</sub>** und **PAN[D]<sub>n</sub>** produzieren konnten und somit jegliches Polymerprotonenrestsignal beseitigten.<sup>[63, 65]</sup>

In Bezug auf die Lösemittelkompatibilität nimmt **PEO** eine Sonderrolle ein. In 24 von 25 verschiedenen Lösungsmitteln und Lösemittelmischungen, die in einer Studie von LUY ET AL. getestet wurden, quoll **PEO** auf.<sup>[71]</sup> Nur in sehr unpolaren Lösungsmitteln wie Hexan war dies nicht möglich. In diesem Falle müsste also zum Beispiel ein **PDMS**-Gel verwendet werden.

Daraus wird deutlich, dass es „das“ universelle Gel nicht gibt, dass jedes seine Vor- aber auch Nachteile hat und die Wahl des gewählten Alignment-Mediums immer von Fall zu Fall abgewogen werden muss. Diese Tatsache trifft natürlich in gleichem Maße auch auf die Verwendung flüssigkristalliner Phasen zu, die im folgenden Kapitel beschrieben werden sollen.



---

## 2.4.2 Flüssigkristalline Phasen

Die Verwendung flüssigkristalliner Phasen zur Messung anisotroper NMR-Observablen geht maßgeblich auf die Arbeiten von SAUPE zurück.<sup>[34, 42]</sup> Ihm gelang es kleinere Moleküle wie Benzol mit Hilfe nematischer Flüssigkristalle von *p*-Azoxyanisol und *p*-Butoxybenzoesäure zu orientieren. Der induzierte Ordnungsgrad ist jedoch so groß, dass selbst für Benzol eine Vielzahl von Linien mit Kopplungen im kHz-Bereich beobachtet wird. Seit Ende der 1990er Jahre finden immer mehr flüssig-kristalline Orientierungsmedien Einsatz in der RDC-basierten Konformationsanalyse biologischer Makromoleküle. Im Jahre 2002 war es dann BENDIAK, der als erster RDCs eines kleinen, schwach orientierten, organischen Moleküls in einer thermotropen flüssigkristallinen Phase beschrieb, obgleich er diese nicht zur Strukturanalyse anwendete.<sup>[74]</sup> Das änderte sich ein Jahr später, als BERGER und THIELE zeigen konnten, dass sich die bis dahin bereits von COURTIEU und SAMULSKI auf ihre Orientierungseigenschaften hin untersuchten lyotrop flüssigkristallinen Phasen von PBGL auch exzellent zur Messung von RDCs kleinerer organischer Analyten eignen und erfolgreich zum Zwecke der Strukturanalytik angewendet werden können.<sup>[75-77]</sup>

Allgemein und sehr vereinfacht ausgedrückt, werden solche Substanzen (oder Substanzgemische) als Flüssigkristalle bezeichnet, die die Fluidität einer Flüssigkeit mit bestimmten, anisotropen physikalischen Eigenschaften kristalliner Festkörper vereint.

Die Gitterbausteine eines Kristalls besitzen eine feste, dreidimensionale Positionsfernordnung (siehe Abbildung 2.9A). Sind diese Gitterbausteine nicht kugelförmig, so sind sie nicht isotrop orientiert, sondern aus Packungsgründen in definierter Art und Weise. Diese Tatsache ist verantwortlich für den anisotropen Charakter eines Kristalls. In Flüssigkeiten sind die Verhältnisse komplett anders. Hier existiert weder dreidimensionale Positionsfernordnung (aufgrund von Translation), noch eine Orientierungsfernordnung (aufgrund von Rotation). Es resultiert ein isotroper Charakter (siehe Abbildung 2.9C).



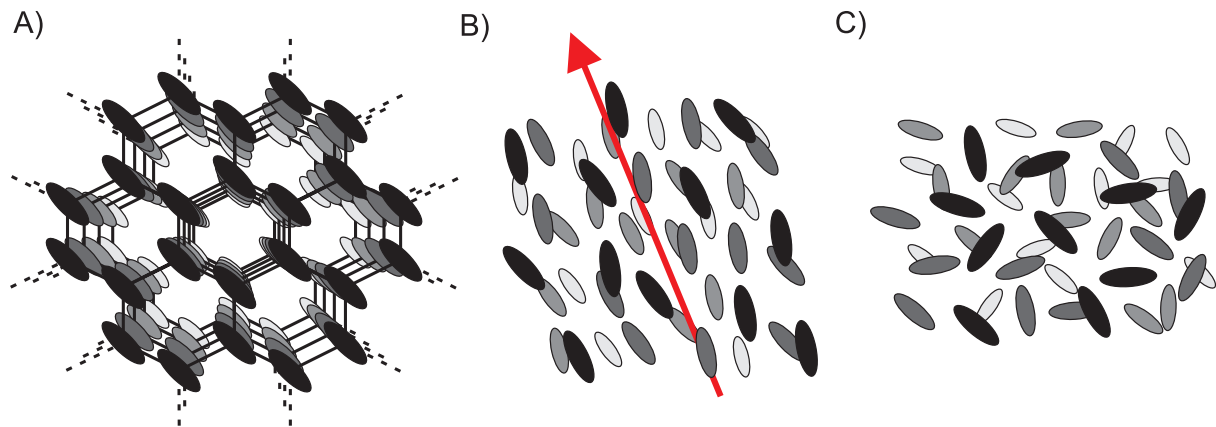


Abbildung 2.9 Schematische Darstellung dreier verschiedenen Phasen. A) Kristall: sowohl Positions- als auch Orientierungsfernordnung. B) flüssigkristalline Phase: nur eine Orientierungsfernordnung um einen Direktor  $\mathbf{n}$  (roter Pfeil) vorhanden. C) Flüssigkeit: weder Orientierungs-, noch Positionsfernordnung vorhanden.

Bei keinerlei Positionsfernordnung (also freier Translation), aber Orientierungsfernordnung (also eingeschränkter Rotation) wird von einem flüssigkristallinen Zustand gesprochen (siehe Abbildung 2.9B). Die Strukturbausteine eines solchen flüssigkristallinen Systems werden als Mesogene bezeichnet und können sowohl einzelne Moleküle, Molekülaggregate oder polymere Strukturen sein. Die Vorzugsorientierung in einem flüssigkristallinen System wird als Direktor  $\mathbf{n}$  bezeichnet. Da ein Flüssigkristall ein dynamisches System ist (thermische Beweglichkeit der Mesogene), kommt es zu Schwankungen um den Direktor  $\mathbf{n}$ . Diese Schwankungen können nach ZWETKOFF mit Hilfe des Ordnungsparameters  $S$  (Gleichung ( 29 )) quantifiziert werden.<sup>[78]</sup>

$$S = \left\langle \frac{3 \cdot \cos^2 \theta - 1}{2} \right\rangle \quad (29)$$

Der Winkel  $\theta$  bezeichnet hier den Winkel, den die Längsachse eines Mesogens mit dem Direktor  $\mathbf{n}$  bildet. Die eckigen Klammern kennzeichnen das Mittel über ein statistisches Ensemble von Mesogenen. Je größer der Ordnungsparameter  $S$ , desto geringer sind die Schwankungen und desto geordneter ist das System. Systeme deren Ordnungsparameter in der Größenordnung von  $S = 10^{-4}$  bis  $10^{-3}$  liegen induzieren in der Regel die gewünschte schwache Orientierung.

Eine Einteilung der flüssigkristallinen Phasen wird zunächst am besten in thermotrope Flüssigkristalle - also solche die nur in einem bestimmten Temperaturfenster

---

anisotrope Eigenschaften aufweisen - und lyotrope Flüssigkristalle - also solche die konzentrationsabhängig in Lösung anisotrope Eigenschaften zeigen - vorgenommen. Darüber hinaus kann anhand der geometrischen Form der Mesogene und/oder dem Grad ihrer Fernordnung eine weitere Feineinteilung vorgenommen werden. Für einen genauen Einblick in die verschiedenen Phasenmorphologien sei hierzu der interessierte Leser auf einschlägige Literatur verwiesen.<sup>[79]</sup> Den niedrigsten Ordnungsgrad weisen im Allgemeinen nematische Phasen auf, da sie keinerlei Positionsfernordnung besitzen. Somit ist diese Art von flüssig kristallinen Systemen prädestiniert zum Einsatz als Alignment-Medium.

Als Mesogene können sowohl polymere als auch niedermolekulare Strukturen fungieren, wobei sich in Bezug auf die Orientierungsmedien in den letzten Jahren immer weiter die (notwendigerweise gelösten und somit lyotrop flüssigkristallinen) polymeren Strukturen durchsetzen konnten. Aufgrund der notwendigen Anisometrie der Mesogene dürfen diese jedoch nicht in einer *random coil* Konformation vorliegen. Ein helikales Strukturmotiv entspricht diesen Anforderungen. Eine Skalierung der Orientierungsstärke ist, anders als bei der Verwendung von Gelen (siehe hierzu Kapitel 2.4.1), nur in gewissen Grenzen möglich. Zunächst ist der lyotrope, flüssigkristalline Zustand bei gegebener Temperatur erst oberhalb einer Minimalkonzentration (auch kritische Konzentration  $c_{krit.}$ ) präsent, die mit einer minimalen Orientierungsstärke verknüpft ist. Diese Minimalkonzentration ist eine intrinsische Eigenschaft des Flüssigkristalls und kann nicht unterschritten werden. Durch Variation der Temperatur kann die Orientierung natürlich skaliert werden. Abkühlung des Systems erhöht die Ordnung und damit auch den induzierten Grad an Orientierung. Andersherum erzeugt die Zufuhr thermischer Energie Unordnung im System (neben der, auch im Falle der Gele, freigesetzten Rotationsfreiheitsgrade der Analyten) und setzt somit die Orientierungsstärke herab. Eine weitere Methode zur Reduktion der Orientierungsstärke (die auch im Falle der Gele angewandt werden kann) besteht in der Methodik des sogenannten *variable angle sample spinings* (VASS). Dabei wird die Probe mit hoher Frequenz um einen definierten Winkel  $\Theta$  zum Magnetfeld rotiert, wobei sich die gemessene Gesamtkopplung  $T$ , wie durch COURTIEU ET AL. beschrieben, nach Gleichung ( 30 ) in Abhängigkeit zum eingestellten Winkel  $\Theta$  skalieren lässt.<sup>[80]</sup>

$$T = J_{iso} + \frac{\langle 3 \cdot \cos^2 \Theta - 1 \rangle}{2} \cdot (2 \cdot D + J_{aniso}) \quad (30)$$

THIELE wandte diese, bereits im Jahre 1977 von HORNREICH untersuchte, Methode 2005 an und konnte zeigen, dass ausgehend vom „Magischen Winkel“ MA ( $\Theta = 54.7^\circ$ ) die Quadrupolaufspaltung des Lösungsmittels durch Veränderung des Rotationswinkels skalierbar ist.<sup>[81-82]</sup>

Obgleich die gängigsten Flüssigkristalle zur Messung anisotroper NMR-Observablen in organischen Molekülen mittlerweile polymerbasierte Systeme darstellen, sind diese Strukturen, wie ein Blick auf Tabelle 2.2 zeigt, bei weitem nicht die einzigen Systeme die eingesetzt werden.

Der überwiegende Teil flüssigkristalliner Alignmentmedien ist im Gegensatz zu den Gelen natürlichen Ursprungs und nur in wässrigen Systemen einsetzbar. Diese Systeme sind daher prädestiniert zur Konformationsanalyse biologischer Makromoleküle. Zu beachten ist, dass viele dieser wasserbasierten, flüssigkristallinen Phasen nur innerhalb eines bestimmten pH-Fensters existent sind und eine Kompatibilität daher nicht zu jedem Analyt gewährleistet ist. Hierzu zählen neben den viralen Systemen **TMV**, Phagen und Flagellen auch die Purpurchlamydomonas, die mineralischen Systeme  $V_2O_5$  und die Phosphorantimonsäure  $H_3Sb_3P_2O_{14}$ . Trotzdem konnten einige dieser wasserbasierten Systeme, wie zum Beispiel die phospholipidischen Micellen, die Pf1 Phage und auch die OTTING-Phasen, zur Strukturanalyse kleiner bzw. mittelgroßer organischer Moleküle eingesetzt werden.<sup>[32, 37]</sup> Die wasserbasierten Alignment-Medien Folsäure, **5'-GMP**, und **Cromolyn** zählen zu den sogenannten chromonen Phasen, einer Unterfamilie der lyotropen Flüssigkristalle.<sup>[83]</sup> Sie konnten ebenfalls erfolgreich zur Strukturanalyse kleinerer, wasserlöslicher organischen Moleküle eingesetzt werden, jedoch spielt bei dieser Art von Medien neben dem pH-Wert vor allem die Ionenkonzentration eine entscheidende Rolle auf die induzierte Orientierungsstärke. Als eher exotisch zu betrachten sind flüssigkristalline Systeme der ionischen Flüssigkeit **C<sub>12</sub>MPB**, die in quartären Mischungen mit  $D_2O$ , Decanol und DMSO flüssigkristallinen Charakter erreichen.<sup>[84]</sup> Eine gewisse Sonderrolle nimmt in der obigen Liste **PCBP** ein. Diese perdeuterierte niedermolekulare Verbindung geht ab einer Temperatur von  $18^\circ C$  in eine nematische Phase über und existiert so bis zu einer Temperatur von  $35^\circ C$ . Sie zählt somit zu den

thermotropen Flüssigkristallen. Im Jahre 2002 war es dieses System, anhand dessen zum ersten Mal die Detektion residualer dipolarer Kopplungen eines kleinen organischen Moleküls beschrieben wurden.<sup>[74]</sup> Bis heute konnte sich dieses System jedoch nicht etablieren, was sicherlich auch maßgeblich am hohen Preis von derzeit rund 12 €/mg der Verbindung liegt.<sup>[85]</sup>

Tabelle 2.2 Auswahl einiger flüssigkristalliner Alignment-Medien. Sortierung chronologisch nach Publikationsdatum.

#	Flüssigkristall	Kompatibilität	Referenz
1	Phospholipid Micellen	D <sub>2</sub> O	[16, 86-87]
2	Tabakmosaikvirus <b>TMV</b>	D <sub>2</sub> O	[88]
3	Poly( $\gamma$ -Benzyl-L-Glutamat) <b>LMW-PBLG</b>	CDCl <sub>3</sub> , CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , DMF-d <sub>7</sub> , THF-d <sub>8</sub> , Dioxan	[89]
4	Pf1 Phage	D <sub>2</sub> O	[90-91]
5	Bacteriophage <i>fd</i>	D <sub>2</sub> O	[92]
6	Purpirmembran	D <sub>2</sub> O	[93-94]
7	Cellulose-Kristallite	D <sub>2</sub> O	[95]
8	Otting-Phase	D <sub>2</sub> O	[96]
9	4- <i>n</i> -pentyl-4'-cyanobiphenyl-d <sub>19</sub> <b>PCBP</b>	thermotrop	[74]
10	V <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	D <sub>2</sub> O	[97]
11	H <sub>3</sub> Sb <sub>3</sub> P <sub>2</sub> O <sub>14</sub>	D <sub>2</sub> O	[98]
12	Poly( $\gamma$ -carbobenzyloxy-L-lysin) <b>PCBLL</b>	CDCl <sub>3</sub>	[99]
13	Poly( $\gamma$ -Ethyl-L-Glutamat) <b>PELG</b>	CDCl <sub>3</sub>	[99-100]
14	DNA-Nanotubes	D <sub>2</sub> O	[101-102]
15	Poly( $\gamma$ -Benzyl-L-Glutamat) <b>HMW-PBLG</b>	CDCl <sub>3</sub> , CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , DMF-d <sub>7</sub> , THF-d <sub>8</sub> , Dioxan	[103-104]
16	Poly( <i>N</i> -Methyl- <i>N'</i> (( <i>R</i> )-Phenylethyl)guanidin) ( <b>R</b> )- <b>PPEMG</b>	CDCl <sub>3</sub>	[73]
17	$\beta$ -Peptide	D <sub>2</sub> O	[105]
18	Xanthan	D <sub>2</sub> O	[106]
19	Poly(isocyanid) <b>PIC-L-Ala</b>	CDCl <sub>3</sub>	[107]
20	Poly(acetylen) <b>PPA-L/D-Val</b>	CDCl <sub>3</sub> , Toluol-d <sub>8</sub>	[108]
21	Poly(acetylen) <b>PPA-L-Ala</b>	CDCl <sub>3</sub> , CD <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> , THF-D <sub>8</sub>	[109]
22	Poly(acetylen) <b>PPA-L/D-Phe</b>	CDCl <sub>3</sub> , Toluol-d <sub>8</sub>	[110]
23	Folsäure	D <sub>2</sub> O	[111]
24	Guanosin 5'-Monophosphat <b>5'-GMP</b>	D <sub>2</sub> O	[112]
25	<i>N</i> -Dodecyl- <i>N</i> -Methylpyrrolidiniumbromid <b>C<sub>12</sub>MPB</b>	D <sub>2</sub> O	[84]
26	Flagellen	D <sub>2</sub> O	[113]
27	Dinatriumchromoglycat <b>Cromolyn</b>	D <sub>2</sub> O	[114]

Vor allem die Verwendung der Homopolypeptide **PBLG**, **PELG** und **PCBLL**, die maßgeblich auf Arbeiten von COURTIEU zurückgehen und von BERGER und THIELE erstmalig zur RDC-basierten Strukturanalyse eingesetzt wurden, trieben die Entwicklung polymerbasierter, flüssigkristalliner Alignment-Medien voran (siehe Abbildung 2.10).<sup>[89, 99-100]</sup> Die oben genannten helikal-chiralen Polypeptide sind kompatibel mit einer Reihe organischer Lösungsmittel und damit natürlich auch mit einer wesentlich höheren Bandbreite an Analyten als es bei wasserbasierten Systemen der Fall ist. Des Weiteren sind diese Polymere kommerziell erhältlich und damit einer

breiten Masse an Anwendern zugänglich. THIELE ET AL. zeigten 2009 jedoch, dass sich viele Eigenschaften von **PBLG** durch gezielte Synthese und damit definierter Kettenlänge entscheidend verbessern lassen.<sup>[104]</sup> Nicht nur die drastische Reduktion der kritischen Konzentration mit steigender Kettenlänge und eine eindeutige Verringerung der Linienbreite, sondern - viel entscheidender - die damit verbundene Reduktion der induzierten Orientierungsstärke machten auf eindrucksvolle Weise die Notwendigkeit sichtbar eine Unterscheidung zwischen kommerziell erwerblichen **LMW-PBLG** (LMW: *low molecular weight*) und dem synthetischen **HMW-PBLG** (HMW: *high molecular weight*) zu treffen.

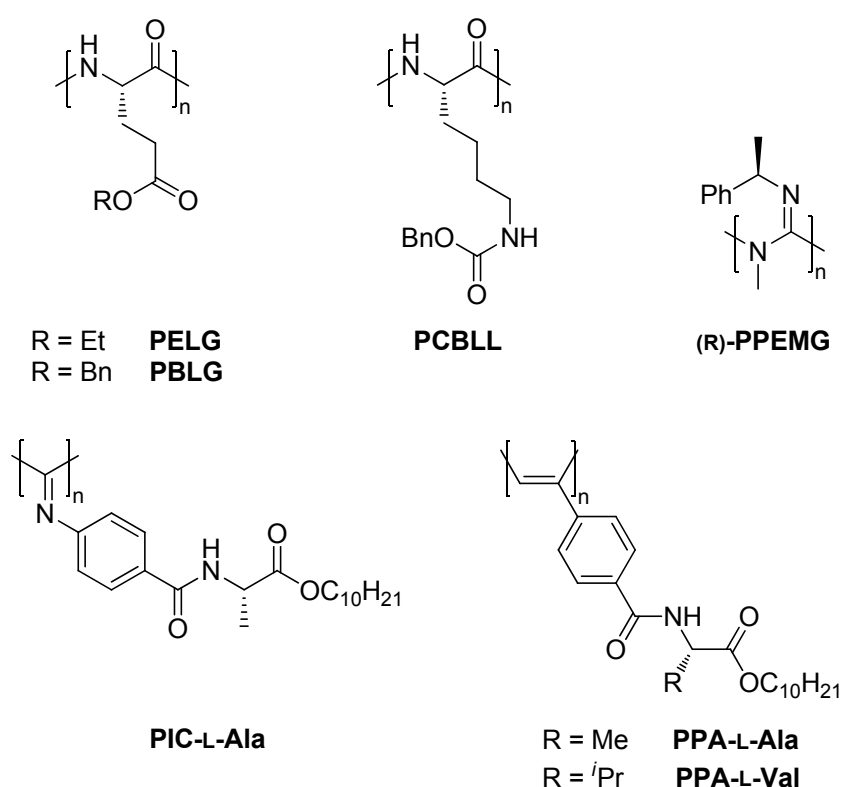


Abbildung 2.10 Einige ausgewählte chirale, lyotrop flüssigkristalline Alignment-Medien.

Ein Jahr später zeigten REGGELIN ET AL., dass auch ein rationales Polymerdesign zu geeigneten flüssigkristallinen Systemen führen kann. Das verwendete Poly(guanidin) **(R)-PPEMG** war das erste Beispiel eines helikal-chiralen Polymers, welches als Orientierungsmedium eingesetzt werden konnte, dessen polymeres Rückgrat nicht einer, in der Natur vorkommenden Stoffklasse entspricht.<sup>[73]</sup> Eine vergleichsweise hohe kritische Konzentration und hohe Linienbreiten erschwerten jedoch die Auswertung. Trotzdem zeigt dieses Beispiel, und auch die Arbeiten von

---

THIELE zum **HMW-PBLG**, wieviel Potential in der Entwicklung neuer flüssigkristalliner Orientierungsmedien vorhanden ist.

Beispielsweise zeigt ein von THIELE und GELLMAN vorgestelltes  $\beta$ -Peptid bereits ab Konzentrationen von nur 1.7% (w/w) flüssigkristallines Verhalten.<sup>[105]</sup> Zwar ist dieses bisher auf D<sub>2</sub>O beschränkt, durch entsprechende Veränderungen in der verwendeten Aminosäure-Sequenz ist jedoch eine Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln denkbar. Das beschriebene  $\beta$ -Peptid zeigt auch Anzeichen enantiodifferenzierenden Verhaltens, was auf die einheitliche Konfiguration des Peptids zurückzuführen ist. Es ist daher nicht verwunderlich, dass auch die anderen vorgestellten chiralen, nicht racemischen flüssigkristallinen Orientierungsmedien diese Fähigkeit besitzen. Auch die Homopolypeptide **PBLG**, **PELG** und **PCBL**, sowie das Poly(guanidin) (**R**)-**PPEMG** weisen dieses Verhalten auf. Es wird zwar allgemein vermutet, dass das helikal chirale Rückgrat maßgeblich für die induzierte Enantiodifferenzierung verantwortlich ist, ein abschließender Beweis dafür wurde jedoch bis heute nicht erbracht.

Auch für verschiedene Poly(isocyanide) konnte bereits die Eignung als enantiodifferenzierendes Alignmentmedium nachgewiesen werden.<sup>[107, 115]</sup> Diese Strukturen (z.B. **PIG-L-Ala**) tragen Aminosäuremotive in der Seitengruppe, deren C-Termini zur Löslichkeitsvermittlung mit langkettigen Alkanen verestert sind. Ihre Helixgangselektivität wird damit über die Konfiguration des Chiralitätszentrums der gewählten Aminosäure gesteuert. Nach demselben Strukturmotiv sind die auf Poly(acetylenen) basierten Orientierungsmedien **PPA-L-Ala** und **PPA-L-Phe** aufgebaut, die im Rahmen der vorliegenden Dissertation behandelt wurden. Wichtige Vorarbeiten wurden hierfür von NILS MEYER geleistet, die in einer gemeinsamen Publikation fruchteten.<sup>[110, 116]</sup> Die durch Variation der Aminosäure einfache, nach dem Baukastenprinzip erreichbare Derivatisierung führten zu weiteren erfolgreichen Anwendungen verschiedener Poly(acetylene) als Orientierungsmedien.<sup>[108-109]</sup>

Eine interessante Möglichkeit, die synthetische Polymere bieten, ist der einfache Zugang zu den enantiomeren Verbindungen, die bei Verwendung von natürlich gewonnenen Orientierungsmedien nicht besteht. Durch Verwendung eines enantiomeren Orientierungsmediums eröffnet sich die Möglichkeit Enantiomerendifferenzierungen auch für solche Substanzen zu bestimmen, die nativ nur in einer Konfiguration vorkommen.

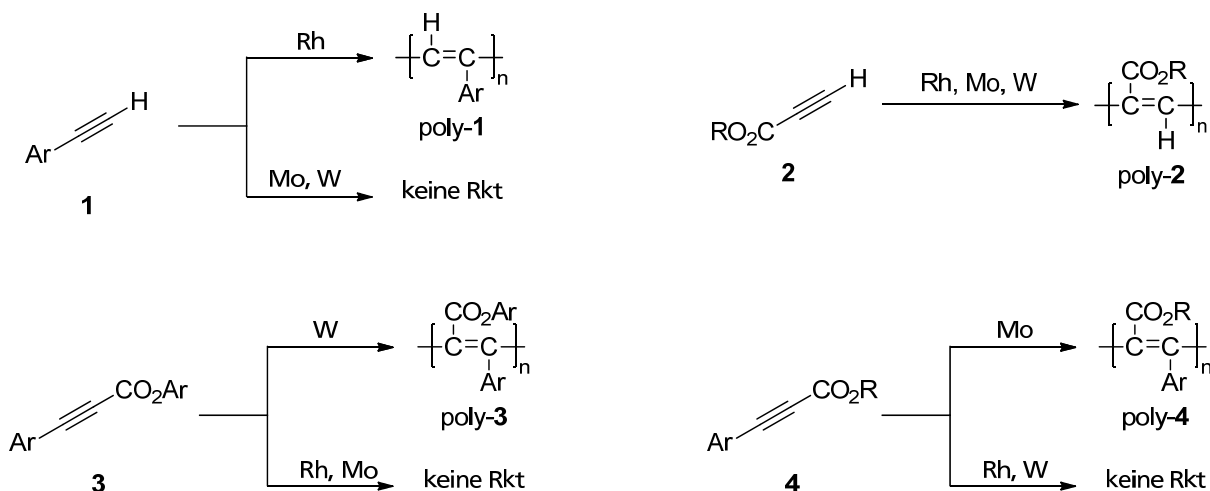
---

Da Poly(acetylene), deren Charakterisierung und Anwendungen im Rahmen der vorliegenden Dissertation bearbeitet wurden, sei für weitergehende Erläuterungen auf den Ergebnissteil (Kapitel 4) verwiesen. Zum späteren Verständnis soll im Folgenden jedoch auf einige grundlegende Eigenschaften von Poly(acetylenen) eingegangen werden, sowie Polymerisationsmethoden vorgestellt werden.

#### 2.4.2.1 Helikal-chirale Poly(acetylene)

1958 berichteten GIULLIO NATTA und Mitarbeiter von der erfolgreichen Polymerisation von Ethin.<sup>[117]</sup> Ihnen gelang die Synthese von linearem Poly(acetylen) - einer Kette alternierender C-C-Doppel- und Einfachbindungen - in Hexan durch Verwendung eines ZIEGLER-NATTA-Katalysatorsystems. Etwa zehn Jahre später berichteten CIARDELLI ET AL. von der ersten Polymerisation optisch aktiver Acetylen-Derivate und der Untersuchungen der hierbei erhaltenen Polymerisate.<sup>[118]</sup> Seit diesen Pionierarbeiten ist eine große Anzahl an optisch aktiven, dynamischen,<sup>[119]</sup> helikal chiralen Poly(acetylenen) durch Polymerisation chiraler Phenylacetylene, Propiolsäureester, Ester von Propargylalkoholen, *N*-Propargylamide und aliphatischer Acetylene hergestellt worden.<sup>[120]</sup>

Hierzu können in Abhängigkeit des zu polymerisierenden Monomers eine Reihe verschiedener Metall-Komplexe eingesetzt werden. Schema 2.1 zeigt vier Beispiele zur Polymerisation unterschiedlich substituierter Dreifachbindungen und derer Erfolg in Abhängigkeit der verwendeten Metalle.<sup>[121]</sup> In der Reihe der Metalle Mo, Rh, W werden monosubstituierte Arylacetylene vom Typ **1** nur durch Rhodium-basierte Katalysatoren polymerisiert, während disubstituierte Acetylenmonomere prinzipiell nicht durch Rhodiumkatalysatoren polymerisierbar sind. Monosubstituierte Propiolsäureester **2** hingegen lassen sich mit allen drei Metallen polymerisieren. Der Einfluss der Monomerstruktur auf die Polymerisierbarkeit wird am Beispiel der beiden disubstituierten Arylacetylene **3** und **4** deutlich. Ist der Propiolsäureester mit einem Phenol(derivat) verestert, so vermag Molybdän keine Polymerisation zu katalysieren. Ist der Propiolsäureester hingegen aliphatischer Natur, so sind die Verhältnisse invertiert und Wolfram ist kein geeigneter Katalysator.



Schema 2.1 Polymerisationsbeispiele zur Verdeutlichung des Substrat-Katalysator-Matchings.

Allgemein verlangt die Polymerisation disubstituierter Acetylenmonomere höhere Reaktionstemperaturen. Neben den drei oben aufgeführten Metallen gibt es eine Reihe weiterer geeigneter, katalytisch aktiver Metallkomplexe. Hierzu zählen unter anderem auch Komplexe von Palladium, Titan, Eisen, Niob und Tantal.<sup>[117-118, 121-124]</sup> Je nach verwendetem Katalysator laufen die Polymerisationen entweder nach einem Insertionsmechanismus ab (Metall-Kohlenstoff-Einfachbindung) oder nach einem Metathesemechanismus (Metall-Carben-Komplexe) ab.<sup>[123]</sup> Hinsichtlich der Toleranz gegenüber funktionellen Gruppen sind vor allem die Rhodium-basierten Katalysatorkomplexe den Carben-Komplexen in erzielten Polymerisationsgraden und Polydispersitäten überlegen und tolerieren eine große Bandbreite an Funktionalitäten, darunter Alkohole, Thiole, Ketone, Aldehyde, Ether, Ester, Säuren, Thioether, Amine, Amide, Harnstoffe, Thioharnstoffe, Azide, Azo-Verbindungen, Cyanide, Nitroverbindungen, Halogenide und weitere.<sup>[125]</sup>

Eingeteilt werden Poly(acetylene) zunächst hinsichtlich ihres Substitutionsgrades (un-, mono- und disubstituiert), wobei im Zuge der vorliegenden Dissertation nur monosubstituierte Acetylen-Monomere polymerisiert wurden. Eine weitere Einteilung kann hinsichtlich der Doppelbindungskonfiguration und der Konformation entlang der Einfachbindungen getroffen werden, sodass die vier in Abbildung 2.11 gezeigten paarweise isomeren Konformere möglich sind. Die beiden Konformationen der *cis*-Doppelbindungsisomere sind bei Substitution mit chiralen Seitenketten helikal chiral, das heißt über weite Kettensegmente (im Idealfall entlang der gesamten Kette) in einer bestimmten Helixgängigkeit existent. Hierdurch kommt es zu vergleichsweise



hohen Persistenzlängen. Durch Polymerisationen mit Rhodium-basierten Katalysatorsystemen werden in der Regel *cis-transoidale* Polymerrückgrate erzeugt. Eine konformationelle Umwandlung in die *cis-cisoidale* Form ist durch Rotation um die Einfachbindung möglich, jedoch weisen *cis-cisoidale* Poly(acetylene) meist einen gewissen Grad an Kristallinität auf und sind daher schlecht oder auch gar nicht löslich.

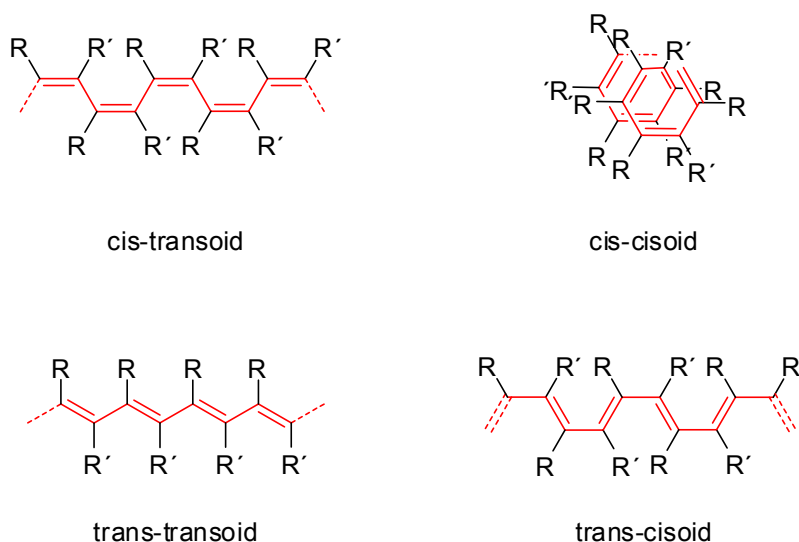


Abbildung 2.11 Die vier möglichen Rückgrat-Modifikationen von Poly(acetylenen).

Die geringe Energiebarriere zur Rotation um die Einfachbindungen kann durch externe Stimuli überwunden werden und zu konformationellen Veränderungen führen. Auch das Maß der helikalen Uniformität ist auf diese Weise einstellbar. Solche externen Stimuli können in Lösung durch das Lösungsmittel, die Temperatur, den pH-Wert oder bestimmte Additive erzeugt werden, was anhand von Abbildung 2.12 demonstriert ist. Wird im Falle des Polymers **poly-5 (PPA-L-Val)** das Lösungsmittel von Chloroform auf THF gewechselt, so schwächt das den Betrag des COTTON-Effektes bei  $\sim 365$  nm, welcher dem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang des konjugierten Polyen-Rückgrats entspricht (Abbildung 2.12-A). Ein Wechsel zu Tetrachlormethan invertiert sogar das Vorzeichen, was einem Wechsel der Helixgängigkeit gleichkommt. Der Wechsel zu Toluol und Hexan bewirkt dieselbe Inversion des Polymerrückgrats, wobei die helikogene Identität ausgeprägter ist als im Falle von Tetrachlormethan. Dass sich die Signalformen, abgesehen vom Betrag, nicht exakt spiegelbildlich verhalten, spricht im Übrigen nicht nur für eine einfache Inversion, sondern auch für die Ausbildung

unterschiedlicher Überstrukturen. Des Weiteren handelt es sich bei Inversion der Helix nicht um enantiomere Polymere, sondern um Diastereomere.

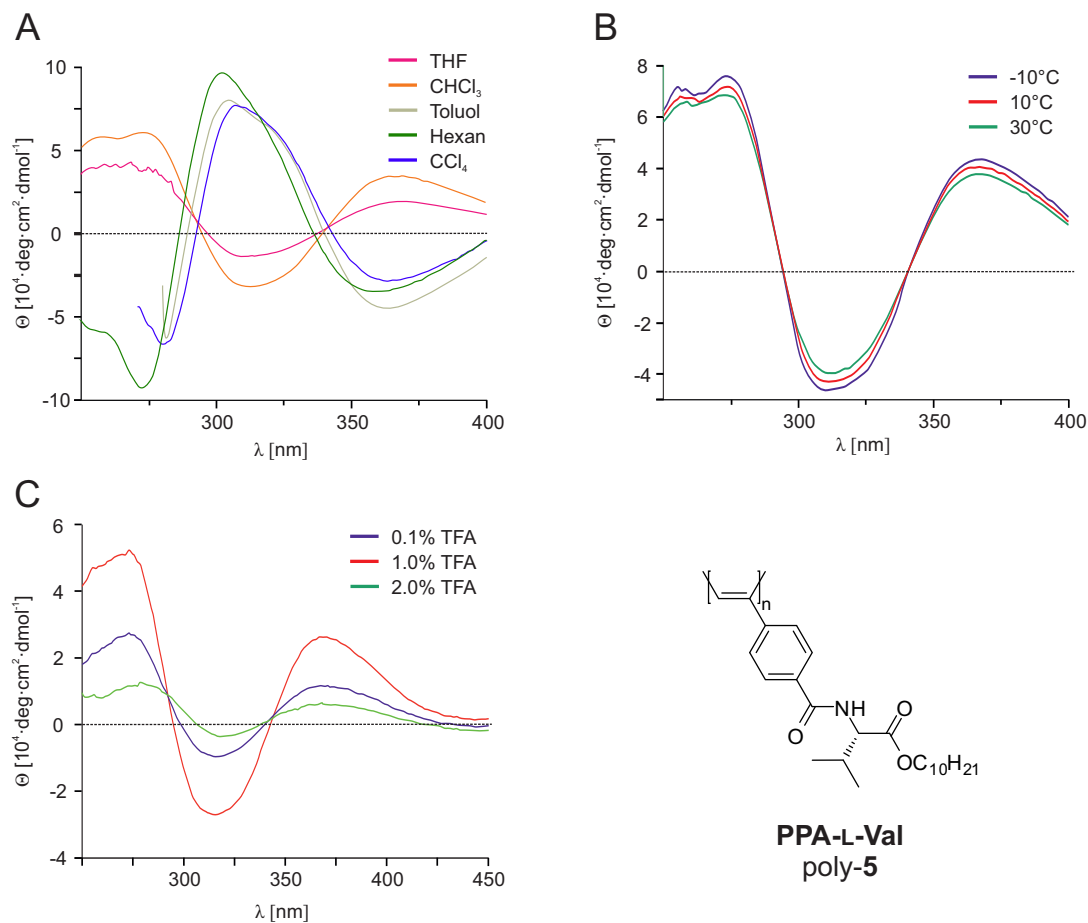


Abbildung 2.12 Einfluss externer Stimuli auf Konformation des helikal Rückgrats von poly-5. A) Lösungsmittelleffekt; B) Temperatureffekt; C) Einfluss von Additiven.<sup>[116]</sup>

Wie bereits erwähnt, reagiert das Polymerrückgrat auch sensitiv auf Veränderung der Temperatur (siehe Abbildung 2.12-B). Je höher die Temperatur in einem gegebenen Lösungsmittel (im Beispiel Chloroform), desto mehr Helix-Umkehrpunkte sind entlang des Rückgrats populierte und desto schwächer ist der detektierte COTTON-Effekt. Auch die Zugabe von Additiven kann sich auf das Rückgrat auswirken. Abbildung 2.12-C zeigt den Effekt verschiedener Trifluoressigsäure-Konzentrationen (TFA) auf das Polymer in einer Lösung in Chloroform. Mit steigender Konzentration ist eine Abnahme des Cotton-Effektes zu beobachten, was im Falle von poly-5 auf die Störung des stabilisierenden Wasserstoffbrücken-Netzwerkes zurückzuführen ist.

Diese Stabilisierung wurde von TANG anhand des Polymers **PPA-L-PhGly** (poly-6) beschrieben, welches die Aminosäure (L)-Phenylglycin **6** in der Seitenkette trägt.<sup>[121]</sup> Demnach herrschen sowohl „*intrachain*“-Wasserstoffbrücken zwischen den Amidgruppen benachbarter Seitenketten (Abbildung 2.13 links), als auch „*interchain*“-Wasserstoffbrücken, die weiter entfernte, übereinander liegende Wiederholungseinheiten miteinander oder aber auch zwei (oder mehr) Polymerketten zu Doppel- (oder Mehrfach-) Helices verknüpfen, sodass helikale Überstrukturen entstehen (Abbildung 2.13 rechts). Durch externe Stimuli, wie im obigen Beispiel durch Zugabe von TFA, oder durch Veränderung der Lösemittelpolarität, kann dieses Netzwerk nicht-kovalenter Bindungen verändert oder auch gebrochen werden. Das System stellt dann einen neuen Gleichgewichtszustand ein, der durchaus in einer Inversion der Rückgrats, aber auch in einer vollständigen Denaturierung münden kann.

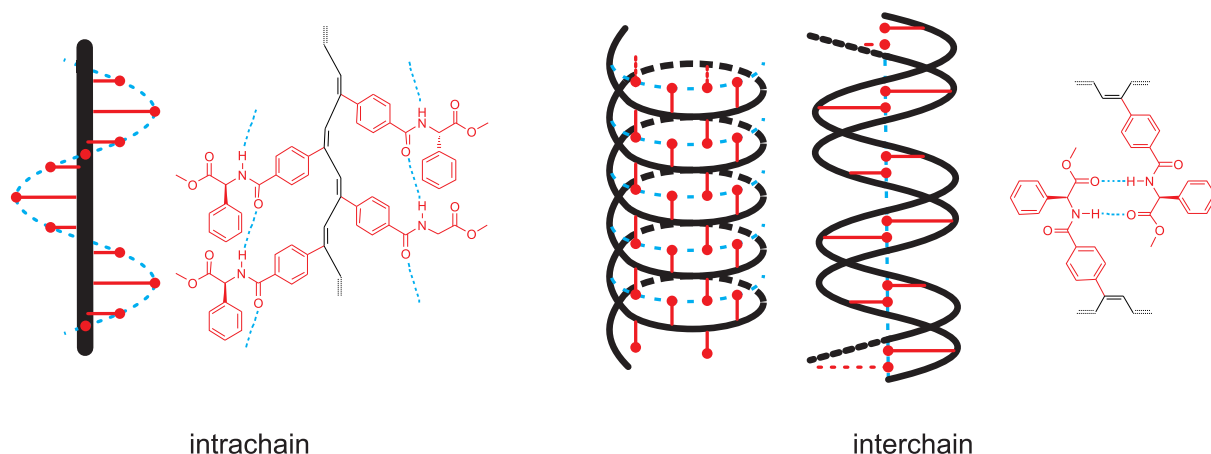
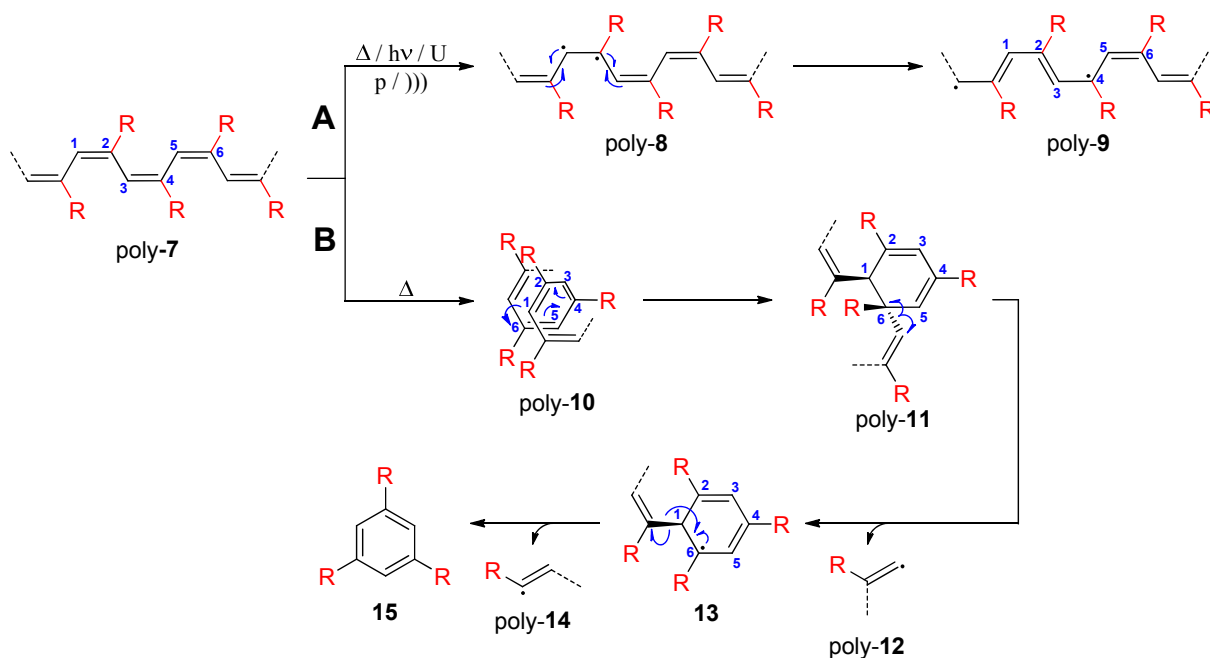


Abbildung 2.13 Wasserstoffbrücken-Netzwerk zur Stabilisierung einer helikalen (Über)Struktur am Beispiel von **PPA-L-PhGly**. Abbildung reproduziert nach TANG ET AL.<sup>[121]</sup>

Alle oben beschriebenen Konformationsänderungen sind reversibel. Es gibt aber auch solche Prozesse, die eine irreversible strukturelle Veränderung zur Folge haben. Die Gruppen um TANG, PERCEC und TABATA berichteten von *cis/trans*-Isomerisierungen induziert durch thermische Energie, Druck, Licht, elektrische Spannung oder auch Ultraschall (siehe Schema 2.2A).<sup>[126-130]</sup> Da ESR-aktive Spezies nachgewiesen wurden, wird angenommen, dass die Isomerisierung über einen radikalischen Mechanismus abläuft.<sup>[128-129]</sup> Demnach würde das Einwirken der oben genannten Stimuli bei einem *cis-trans*oidal konfigurierten Polymer poly-7 zunächst zur Ausbildung einer diradikalischen Spezies poly-8 führen. Durch Rekombination mit benachbarten Doppelbindungen kommt es zur eigentlichen Isomerisierung und somit zur Bildung der *trans*-Doppelbindung entlang der Kette von poly-9. Da weiterhin

Radikale existent sind, findet dieser Vorgang solange statt, bis die gesamte Kette isomerisiert vorliegt.



Schema 2.2 Mögliche Isomerisierungs- (Pfad A) und Abbaumechanismen (Pfad B).

PEREC ET AL. beschrieben einen weiteren Pfad, der durch Einwirken thermischer Energie durchlaufen werden kann (siehe Schema 2.2B).<sup>[130]</sup> Demnach ist die Abbaureaktion zu 1,3,5-trisubstituierten Aromaten zunächst auf eine segmentweise Konformationsänderung zum *cis-cisoidalen* Polymer poly-10 zurückzuführen. Es kommt dann im Hexatrienteil zu einer 6π-Elektrocyclisierung, die zur Cyclohexadienspezies poly-11 führt. Unter Generierung zweier Radikalspezies kommt es nun zur Abspaltung des Kettenteils poly-12. Im zweiten radikalischen Fragment poly-13 kommt es unter Abspaltung des Kettenteils poly-14 zur Aromatisierung und somit zur Bildung des 1,3,5-trisubstituierten Aromaten 15.

Unter geeigneten Bedingungen kann eine helikale Chiralität auch bei Verwendung achiraler Monomere erzeugt werden. Die gangselektive Polymerisation mit chiralen Katalysatoren ist hierbei nur eine Möglichkeit.<sup>[131]</sup> Auch die Verwendung achiraler Katalysatoren kann zu chiralen Polymeren führen, wenn die während der Polymerisation verwendete Base chiral ist. Die Gruppe um AOKI berichtet in diesem Zusammenhang von der erfolgreichen chiralen Induktion durch die Verwendung von (R)-Phenylethylamin.<sup>[132-134]</sup> Es wurden Polymere erhalten, deren helikale Chiralität

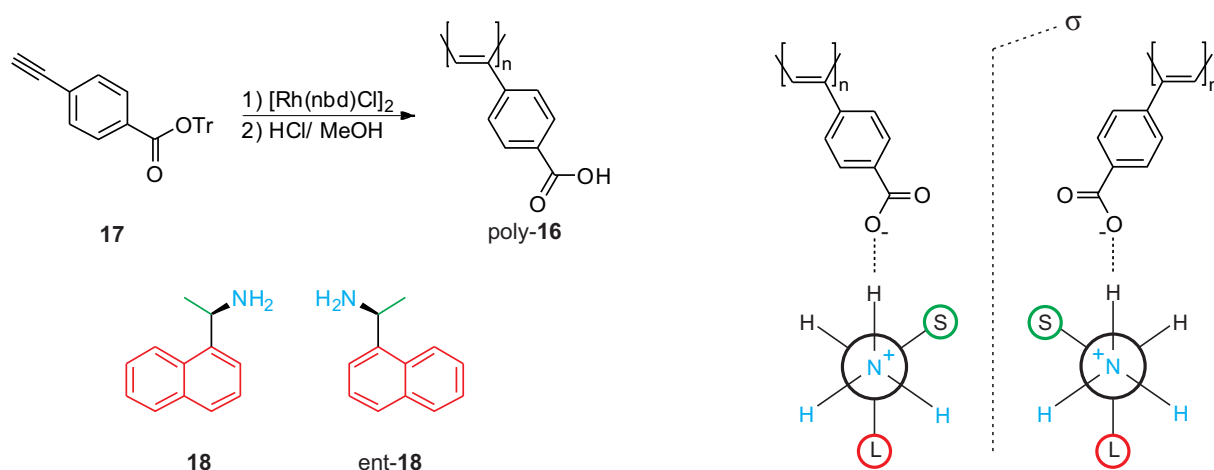
---

CD-spektroskopisch nachgewiesen werden konnte. Die Verwendung von (S)-Phenylethylamin führte entsprechend zu den enantiomeren Helices (invertierte COTTON-Effekte). Die helikale Struktur ist auch in Abwesenheit der chiralen Base in verschiedenen Lösungsmitteln ( $\text{CCl}_4$ ,  $\text{CHCl}_3$ , THF) existent und wird durch Wasserstoffbrücken-Netzwerke stabilisiert. Die sukzessive Zugabe von DMSO zerstörte die helikale Konformation immer weiter, was sich in der Schwächung des COTTON-Effekts bemerkbar machte.

Aber auch unsubstituiertes Acetylen lässt sich unter geeigneten Bedingungen asymmetrisch polymerisieren. AKAGI ET AL berichteten 1998 von der Polymerisation von Acetylen unter Verwendung eines achiralen ZIEGLER-NATTA-Katalysatorsystem in einer chiralen, nematischen flüssigkristallinen Phase.<sup>[135]</sup> CD-spektroskopisch konnte so eine gangselektive Polymerisation innerhalb des so generierten chiralen Reaktionsumfelds nachgewiesen werden.

Die Dynamik des Poly(acetylen)-Rückgrats lässt sich auch ausnutzen, um bei achiral polymerisierten Polymeren eine Gangselektivität zu induzieren. Vor allem die Gruppe um YASHIMA hat hierzu eine Reihe an Artikeln publiziert.<sup>[136-149]</sup> Das Prinzip beruht auf der Wechselwirkung des Polymers (genauer eines entsprechend funktionalisierten Substituenten entlang des Polymerrückgrats) mit einem chiralen Induktormolekül und der darauf eintretenden Reorganisation des Polymer-Rückgrats. Im unten gezeigten Beispiel (Schema 2.3) wird im achiralen poly-**16**, das durch rhodiumkatalysierte Polymerisation des Tritylesters **17** und anschließender saurer Esterspaltung gewonnen werden kann, eine definierte Helixgängigkeit durch Zugabe des chiralen Amins **18** induziert.<sup>[140]</sup> Diese Induktion beruht auf einer Säure/Base-Reaktion zwischen der Säurefunktionalität in poly-**16** und dem chiralen Amin **18** unter Ausbildung eines Ionenpaares. Das Amin wird sich dabei konformationell so anordnen, dass der größte Substituent (Naphthyl, rot, L) anti-periplanar zur Polymerkette orientiert ist, während die weniger sperrige Alkylkette (Methyl, grün, S) und das Proton gauche zur Polymerkette orientiert sind. Die Polymerkette reorganisiert sich in eine Helix mit dominierender Gängigkeit, wobei das Ausmaß der helikalen Uniformität vom Größenverhältnis zwischen Alkylsubstituenten und Proton abhängt. Durch Verwendung von *ent*-**18** wird eine enantiomere Situation geschaffen und so die entgegengesetzte Helix induziert. Diesem Prinzip entsprechend funktioniert natürlich nicht nur die Wechselwirkung mit Carbonsäure-Substituenten, sondern auch mit

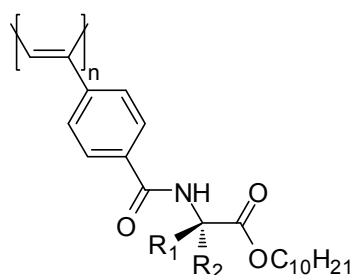
Sulfonsäuren oder Phosphaten, die als Substituenten im Polymer enthalten sind. Außerdem ist auch die invertierte Säure/Base-Reaktion möglich, das heißt eine chiralen Säure, die Helizität entlang eines aminisch substituierten Poly(acetylen) induziert.



Schema 2.3 Helix-Induktion in einem achiralen Polymer durch Zugabe eines chiralen Amins.

Auch koordinierende Wechselwirkungen sind denkbar. So wurden chirale Alkohole, Amine und Säuren an polymergebundene Boronsäuren koordiniert und dadurch eine helikale Konformation induziert. Außerdem sind polymergebundene Kronenether in der Lage, Amine und Aminosäuren zu komplexieren. Das Resultat ist auch hier die Induktion einer helikalen Polymerkonformation.

Wie YASHIMA 2004 zeigte, kann eine solche Ausbildung eines helikal-chiralen Rückgrats zu einer solchen Steifigkeit der Polymerkette führen, dass die Persistenzlänge der Ketten ausreicht, als Mesogene zur Ausbildung flüssig-kristalliner Phasen zu fungieren.<sup>[150]</sup> Dieser Effekt war jedoch nur in wässriger Lösung zu beobachten. In organischen Lösungsmitteln war Flüssigkristallinität lange Zeit nur bei solchen Poly(acetylenen) bekannt, welche die Mesogene innerhalb der Seitenkette tragen.<sup>[151]</sup> 2005 waren es erneut YASHIMA ET AL., die zeigen konnten, dass auch in organischen Lösungsmitteln lyotrop flüssigkristallines Verhalten bei Poly(acetylenen) möglich ist, das auf der Starrheit des helikalen Rückgrats beruht (siehe Abbildung 2.14 **PPA-L/D-Ala**).<sup>[152]</sup> Neben diesem Polymer gab es zu Beginn der vorliegenden Dissertation nur das achirale Poly(acetylen) **PPA-AiB**, von welchem LLC-Phasen bekannt sind und das sich strukturell sehr dicht an den bereits genannten Polymeren orientiert.<sup>[153]</sup>



**PPA-L-Ala:**  $R_1 = \text{H}, R_2 = \text{Me}$   $q = 134.5 \text{ nm (CCl}_4\text{)}$   
 $126.3 \text{ nm (Toluol)}$   
 $42.9 \text{ nm (CHCl}_3\text{)}$   
 $19.2 \text{ nm (THF)}$

**PPA-D-Ala:**  $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{H}$

**PPA-AiB:**  $R_1 = \text{Me}, R_2 = \text{Me}$   $q = 89.6 \text{ nm (Toluol)}$

Abbildung 2.14 Kettensteife, lyotrop-flüssigkristalline, auf Aminosäuren basierende, helikale Poly(acetylene) und zugehörige Persistenzlängen  $q$ .

Ein nützlicher Parameter zur Abschätzung der Starrheit des polymeren Rückgrats stellt die Persistenzlänge  $q$  dar, welche unter bestimmten Annahmen über das sogenannte *wormlike chain model* oder über die kritische Konzentration in Kombination mit der *scaled particle theory* berechnet werden kann.<sup>[154-157]</sup> Je größer  $q$ , desto starrer das polymere Rückgrat. Im Falle von **PPA-L-Ala** kommt es in polaren Lösungsmitteln, wie Chloroform und THF, zu einer drastischen Absenkung der Persistenzlänge  $q$  gegenüber apolaren Lösungsmitteln, wie Toluol oder Tetrachlormethan. Dies ist auf die Störung des stabilisierenden Wasserstoffbrücken-Netzwerks zurückzuführen und wirkt sich in diesem Fall sogar soweit aus, dass **PPA-L-Ala** bei einer gegebenen Konzentration in  $\text{CCl}_4$  vergelt vorliegt, während es in THF Fluidität aufweist.<sup>[158]</sup> Neben diesem rheologischen Befund konnten auch CD-spektroskopisch und AFM-mikroskopisch polaritätsabhängige Unterschiede detektiert werden. So stellt sich mit Wechsel des Lösungsmittels immer auch ein neuer konformationeller Gleichgewichtszustand ein, der ab einer gewissen Lösungsmittelpolarität zur Inversion des helikalen Rückgrats führt. Dieser Sachverhalt wurde auch im flüssigkristallinen Zustand, der in allen oben aufgeführten Lösungsmitteln außer THF nachgewiesen werden konnte, beobachtet. So besitzt die cholesterische Phase in  $\text{CCl}_4$  eine entgegengesetzte Gangrichtung zu der Phase in Chloroform.<sup>[158]</sup>

Die oben aufgeführten Befunde, die vielversprechenden Vorarbeiten, die NILS MEYER im Laufe seiner Dissertation leistete, sowie die leichte Derivatisierbarkeit machen flüssigkristalline Phasen vom Typ **PPA-L-Ala**, bzw. allgemeiner ausgedrückt vom Typ **PPA-L/D-XXX** (mit XXX = Aminosäure) zu einer interessanten Polymerklasse zum Einsatz als Alignment-Medium.<sup>[116]</sup>

## 2.5 Gang einer RDC-basierten Strukturanalyse

Das typische Vorgehen einer RDC-basierten Strukturanalyse besteht nach Messung aller relevanten isotropen Spektren zunächst in der Extraktion der RDCs. Hierzu stehen spezielle Puls-Sequenzen, wie das CLIP/CLAP-HSQC-Experiment für  $^1\text{D}_{\text{CH}}$ -Kopplungen, P.E.HSQC für  $^2\text{D}_{\text{HH}}$ -Kopplungen, sowie INADEQUATE zur Messung von  $^{1-2}\text{D}_{\text{CC}}$ -Kopplungen zur Verfügung.<sup>[38, 159-161]</sup> Natürlich muss zunächst die Kompatibilität zwischen Alignment-Medium, dem Analyten, aber auch den Messbedingungen sichergestellt sein.

Zur Durchführung der SVD-basierten Bestimmung des *Alignment-Tensors* **A** (siehe Abschnitt 2.3) stehen verschiedene Programme, wie beispielsweise PALES,<sup>[162-163]</sup> RDC@hotFCHT<sup>[164]</sup> (im Zuge der vorliegenden Dissertation ausschließlich benutzt) und MSpin-RDC<sup>[165]</sup> zur Verfügung. Während PALES ursprünglich für die Analyse von Proteinen, von Nukleinsäuren und Oligosacchariden entwickelt wurde, zielen RDC@hotFCHT und MSpin-RDC speziell auf die Analyse kleiner Analytmoleküle ab.

Wie in Abschnitt 2.3 beschrieben, werden aus dem *Alignment-Tensor* theoretische RDC ( $D_{\text{calc}}$ ) berechnet, die mit den experimentellen Kopplungen ( $D_{\text{exp}}$ ) korreliert werden. Zur Beurteilung der so erhaltenen Korrelation (und damit auch zur Beurteilung der Qualität des als Input verwendeten Strukturvorschlags) stehen eine Reihe verschiedener Qualitätsfaktoren zur Verfügung, die standardmäßig von den oben aufgeführten Programmen als „Output“ geliefert werden. Diese sollen im Folgenden erläutert werden.

Der Korrelationskoeffizient  $R$  (oder die quadrierte Form  $R^2$ ) berechnet sich nach Gleichung ( 31 ). Er ist ein Maß für die Güte der Korrelation und kann Werte zwischen 0 und  $\pm 1$  annehmen.

$$R = \frac{\frac{1}{n} \cdot \sum^n [(D_{\text{exp}} - \overline{D_{\text{exp}}}) \cdot (D_{\text{calc}} - \overline{D_{\text{calc}}})]}{\sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum^n (D_{\text{exp}} - \overline{D_{\text{exp}}})^2} \cdot \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum^n (D_{\text{calc}} - \overline{D_{\text{calc}}})^2}} ; \quad \overline{D} = \frac{1}{n} \cdot \sum^n D \quad (31)$$

Eine starke Korrelation ist erreicht, wenn ein Wert nahe  $\pm 1$  berechnet wird. Bei der Verwendung von  $R$  (oder der quadrierten Variante  $R^2$ ) ist jedoch Vorsicht geboten.



Wie Abbildung 2.15 zeigt, ersetzt die Analyse eines Datensatzes über den Regressionskoeffizient nicht die visuelle Analyse einer Auftragung. Gezeigt sind vier graphische Auftragungen verschiedener Datensätze.<sup>[166]</sup> Obgleich die Datensätze offensichtlich ganz unterschiedlich gut (oder schlecht) mit dem gewählten linearen Modell übereinstimmen, suggeriert der für Regressionskoeffizient R eine identische Korrelation der Datensätze. Während Graph A eine Streuung der Datenpunkte aufweist, zeigen die Datensätze C und D eine eindeutig lineare Korrelation. Zu erkennen sind dort auch auf einen Blick, dass jeweils ein Ausreißer-Wert (z.B. Messfehler) den Regressionskoeffizienten verschlechtert, bzw. zum falschen Modell führt. Graph B zeigt in Gegensatz zu den vorherigen Auftragungen, dass ein falsches mathematisches Modell gewählt wurde um die Korrelation zu beschreiben.

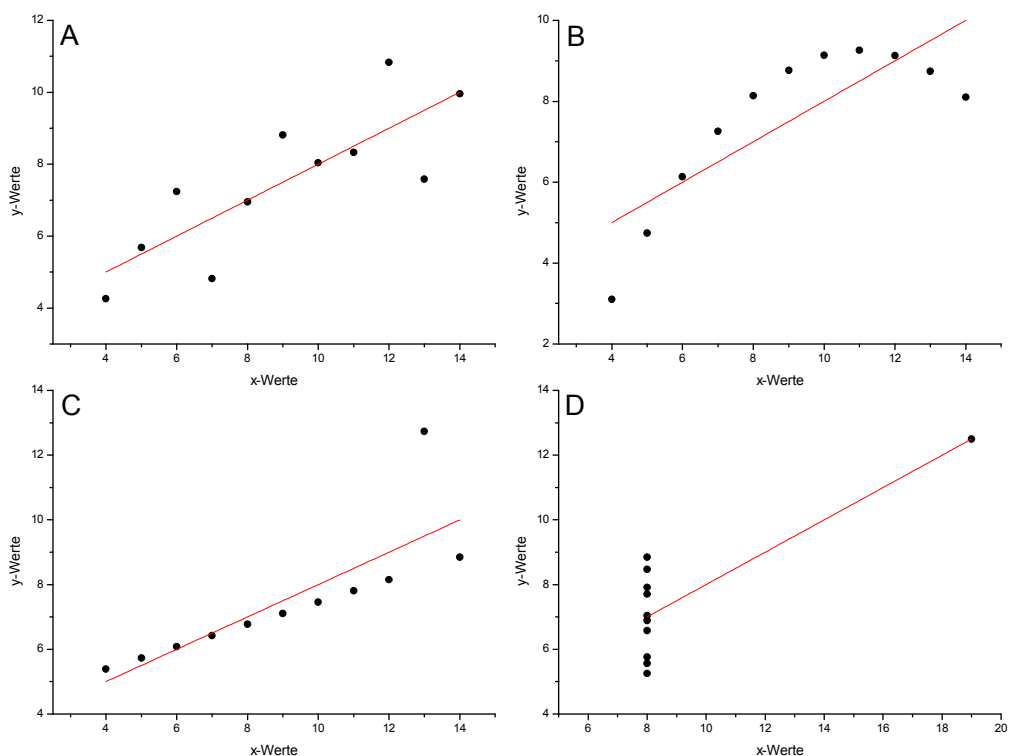


Abbildung 2.15 Vier Datensätze samt zugehöriger linearer Regression. Alle Datensätze besitzen denselben Regressionskoeffizienten  $R = 0.816$ . Abbildung reproduziert nach Lit.<sup>[166]</sup>

Einen robusteren Wert zur Beurteilung der vorliegenden Daten bietet der RMSD-Wert. Der Wert berechnet sich nach Gleichung ( 32 ) und gibt die Durchschnittsvarianz zwischen gemessenen und berechneten RDCs an. Er sollte daher möglichst klein sein.

$$RMSD = \sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum^n (D_{exp} - D_{calc})^2} \quad [Hz] \quad (32)$$

Natürlich ist hierbei der Betrag der gemessenen Kopplungen ausschlaggebend. So ist ein RMSD von 1 Hz im Falle einer durchschnittlichen Kopplungsgröße von  $\pm 10$  Hz wesentlich schlechter, als in dem Fall, in dem die Durchschnittskopplung einen Wert von  $\pm 100$  Hz aufweist.

Diesem Sachverhalt wird in dem 1998 von CORNILESCU ET AL eingeführten Q-Faktor (Gleichung ( 33 )) Rechnung getragen.<sup>[167]</sup> Der Q-Faktor gewichtet den RMSD-Wert mit der mittleren „Größe“ der gemessenen Werte und ergänzt somit den RMSD-Wert zu einem Wert höherer Signifikanz.

$$Q = \frac{RMSD}{RMS} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum^n (D_{exp} - D_{calc})^2}}{\sqrt{\frac{1}{n} \cdot \sum^n (D_{exp})^2}} \quad (33)$$

Die Werte R ( $R^2$ ), RMSD und Q beschreiben im Allgemeinen, wie dicht die korrelierten Werte an der Diagonale liegen. Sie berücksichtigen jedoch keine experimentellen Fehler und können daher unter Umständen Datensätze aufgrund von vermeintlichen Ausreißer-Werten diskriminieren, obgleich bei Beachtung des experimentellen Fehlers eine gute Korrelation herrschen würde. Ein Parameter, der den experimentellen Fehler mit einbezieht ist der, durch Gleichung ( 34 ) beschriebene Wert  $\chi$ .

$$\chi = \sum^n \left( \frac{D_{exp} - D_{calc}}{\Delta D_{exp}} \right)^2 \quad (34)$$

Die Abweichungen sind nun skaliert mit dem experimentellen Fehler und es gilt wie bei Q und RMSD, dass ein kleiner Wert für  $\chi$  eine gute Korrelation kennzeichnet. Jedoch vergrößert sich mit steigender Anzahl an Kopplungen wegen der Summe in Gleichung ( 34 ), auch der Wert für  $\chi$ . Daher findet auch eine Berücksichtigung der

---

Kopplungszahl statt, die durch den Quotienten ( 35 ) ( $\chi'$ ) gegeben ist. Es gilt dann, dass ein möglichst großer Wert eine starke Korrelation kennzeichnet.

$$\chi' = \frac{n}{\chi} \quad (35)$$

Im folgenden Unterkapitel sollen mehrere Beispiele vorgestellt werden, wie die RDC-basierte Strukturanalyse zur Lösung unterschiedlicher Problemstellungen beitragen konnte. Obgleich jede Problemstellung eine individuelle Herangehensweise erfordert, versucht die Auswahl der folgenden Beispiele möglichst viele Aspekte und Varianten der Strukturanalyse zu beleuchten.

### 2.5.1 Fallbeispiele

Im Jahr 2004 berichteten LUY ET AL im Zuge der Vorstellung der **PDMS**-Gele von der Strukturanalyse des Spiroindans **19**.<sup>[56]</sup> Es weist drei Stereozentren auf und aufgrund der Anwesenheit des Cyclopropan-Motivs im Molekülgerüst kommen für Spiroindan **19** nur die zwei in Abbildung 2.16 gezeigten Diastereomere **19a** und **19b** in Frage (der Cyclopropanring muss *cis*-verknüpft vorliegen). Sowohl eine unpublizierte NMR-Studie, als auch eine Röntgenkristallstrukturanalyse wiesen zum Zeitpunkt der Publikation bereits darauf hin, dass das Diastereomer **19b** dem Analyten entspricht, sodass mittels RDC-Analyse eine Kreuzvalidierung stattfand. Darüber hinaus wurde jedoch von LUY und seinen Mitarbeitern durch Einbeziehung der diastereomeren Struktur **19a** gezeigt, dass bei Unkenntnis eine sehr starke Differenzierung zwischen den Diastereomeren möglich gewesen wäre. So zeigt die Auftragung für das Diastereomer **19a** schon rein visuell eine wesentlich schlechtere Übereinstimmung zwischen experimentellen RDCs und den zurückgerechneten Kopplungen, als das Diastereomer **19b**. Dies spiegelt sich gleichermaßen in den quadrierten Regressionskoeffizienten  $R^2$  wider ( $R^2(\mathbf{19a}) = 0.3856$ ;  $R^2(\mathbf{19b}) = 0.9840$ ).

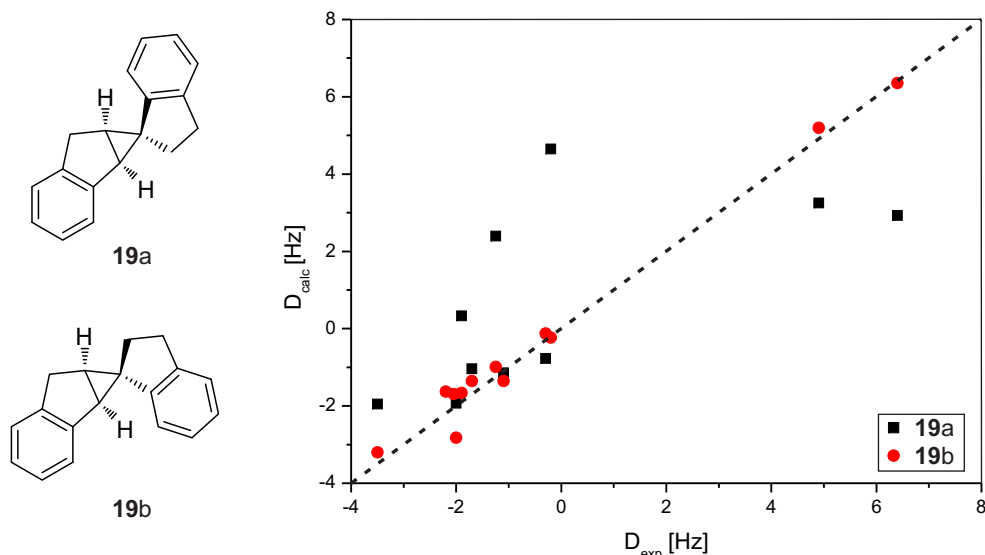


Abbildung 2.16 Diastereomere Strukturen zu Spiroindan **19**, sowie die Auftragung der experimentell bestimmten RDCs  $D_{\text{exp}}$  gegen die zurückgerechneten RDCs  $D_{\text{calc}}$ . Abbildung reproduziert nach Lit.<sup>[56]</sup>

Ähnlich wurde auch die Bestimmung der relativen Konfiguration von Dibromopalau'amin **20** durchgeführt.<sup>[168]</sup> Die ursprünglich postulierte *cis*-Stellung der Protonen an Position 11 und 12 (blau markiert), konnte von REINSCHIED ET AL. via RDC-Analyse (PAN-Gel) falsifiziert und ein Postulat der *trans*-Verknüpfung aus den Jahre 2007 validiert werden.<sup>[169-170]</sup>

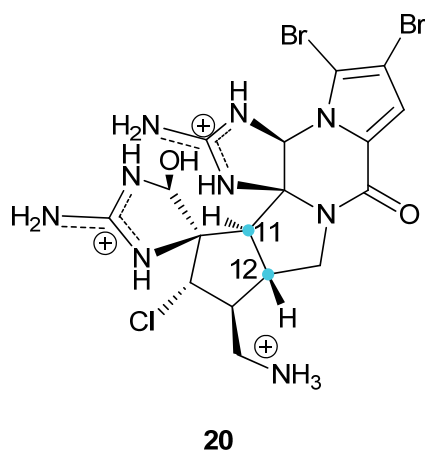


Abbildung 2.17 Strukturformel von Dibromopalau'amin **20**. Die relative Konfiguration der blau markierten Kohlenstoffe wurde der Studie aufgeklärt. Nicht gezeigt sind die drei Trifluoressigsäure-Gegenionen.

Es wurden dazu - analog vorherigem Beispiel - beide Strukturen überprüft und ein signifikant besserer Q-Faktor für die abgebildete Struktur **20** erhalten, als im Falle des C12-Epimers. In einer interdisziplinären Analyse konnte dann mithilfe

chiroptischer Methoden auch die Absolutkonfiguration von Dibromopalau´amine **20** aufgeklärt werden.

Es lassen sich auf analoge Weise nicht nur Diastereomere oder Konformere diskriminieren, sondern auch diastereotope Gruppen zuordnen. THIELE ET AL. zeigten 2003 genau dies in einer *proof of principle*-Studie an Strychnin **21** (Siehe Abbildung 2.18).<sup>[77]</sup> So konnte gezeigt werden, dass die als „Input“ verwendete Struktur (bzw. die zugehörige diastereotope Zuordnung) eine sehr gute Übereinstimmung liefert (Zuordnung A;  $R^2=0.99$ ), aber durch Vertauschung der diastereotopen Protonen an Position 20 (blau markiert) eine drastische Verschlechterung eintritt (Zuordnung B,  $R^2=0.88$ ). Auf diese Weise konnte eine eindeutige diastereotope Zuordnung getroffen werden. Die Messung wurde in kommerziell erwerblichem LMW-PBLG durchgeführt, was die Größe und geringe Anzahl an verwendeten Kopplungen erklärt. Auf diese Weise kann an starren Molekülgerüsten, bei Kenntnis der absoluten Konfiguration an einem stereogenen Zentrum, die Konfiguration an allen anderen Zentren bestimmt werden.

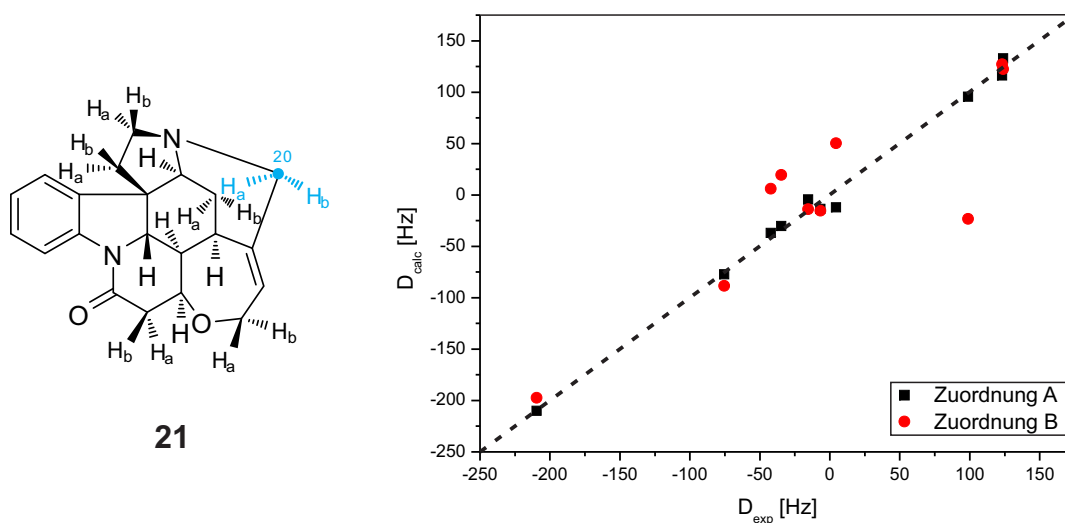
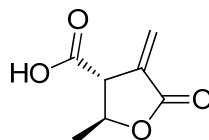


Abbildung 2.18 Diastereotope Zuordnung mittels RDC-Methode an Strychnin **21**. Es wurde die Zuordnung an Position 20 (blau markiert) variiert. Abbildung reproduziert nach Lit.<sup>[77]</sup>

Durch konformationelle Flexibilität erschweren sich, wie in Kapitel 2.3 beschrieben, die Verhältnisse. THIELE ET AL. demonstrierten am Beispiel des in Abbildung 2.19 gezeigten Lactons **22** in aufeinander aufbauenden Arbeiten ein mögliches Vorgehen zur Beschreibung solcher Flexibilität bei der Bestimmung unbekannter Relativkonfigurationen.<sup>[36-37]</sup> Zwar ist aufgrund mechanistischer Überlegungen das gezeigte *trans*-Diastereomer (Methyl- zu Carboxyl-Gruppe) zu

erwarten gewesen, die NOE-Analyse und  $^3\text{J}$ -Kopplungskonstanten ließen jedoch keine zweifelsfreie Zuordnung zu, sodass zur vollständigen Aufklärung RDCs herangezogen wurden.



**22**

Abbildung 2.19 Von THIELE ET AL. untersuchtes, konformationell flexibles Lacton **22**.<sup>[36-37]</sup>

Verbindung **22** wurde diastereomerenrein, jedoch racemisch hergestellt, sodass die Messung der RDCs nicht in chiralen Orientierungsmedien, wie zum Beispiel einem Homopolypeptid, erfolgte, sondern in einer wasserbasierten, achiralen OTTING-Phase durchgeführt wurde. Mittels quantenchemischer Berechnungen wurden für beide Diastereomere verschiedene energieminierte Konformationen ermittelt und mittels SVD-Analyse überprüft (SCST-Methode, siehe Abschnitt 2.3). Es konnte zwar in klarer Tendenz eine *trans*-Verknüpfung bestätigt werden, jedoch beschreibt keines, der in Frage kommenden Konformere, die gemessenen RDCs zufriedenstellend. Daraufhin konstruierte Übergangsstrukturen, die den interkonformationellen Transformationsprozess der Strukturen entsprechen sollten, bewirkten eine stärkere Korrelation der Messwerte, stellten jedoch keine realitätsnahe Struktur dar.<sup>[37]</sup> Erst die Analyse der Kopplungen mittels MCST- und MCMT-Verfahren lieferte in einer Folgepublikation bessere Übereinstimmungen. Dafür wurde nicht auf gemittelte Strukturen zurückgegriffen, sondern das Konformeren-Ensemble schrittweise variiert und die Auswirkungen auf die Qualitätsfaktoren beobachtet. Da für eine mögliche *cis*-Verknüpfung kein Konformeren-Ensemble existiert, das besser zu den RDCs passt als im Falle einer *trans*-Verknüpfung, konnte diese als bewiesen angesehen werden. Darüber hinaus konnte außerdem noch die Ensemble-Komposition ermittelt werden. Diese passte zu den RDCs wesentlich besser als jedes Konformer für sich selbst. Auf beiden Wegen (MCST und MCMT) konnten vergleichbare Konformeren-Ensembles ermittelt werden, sodass die, für beide Methoden getroffenen, Annahmen für diesen Analyten als erfüllt angesehen werden können.

Ein höherer Grad an Flexibilität ist im pseudosymmetrischen, steroidalen Naturstoff Fibrosterolsulfat A **23** (Abbildung 2.20) gegeben.

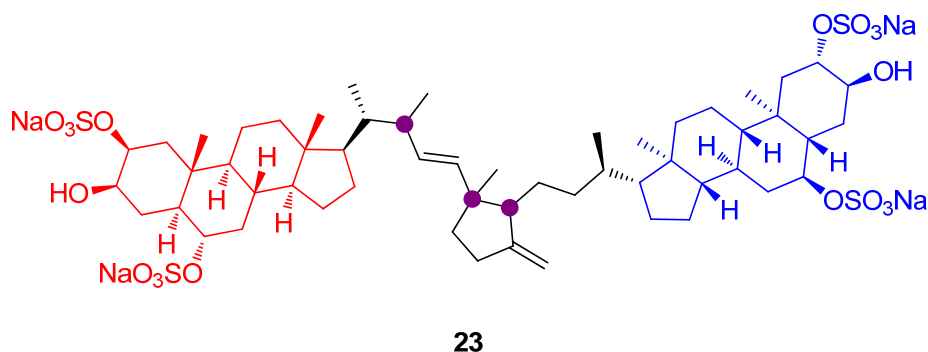


Abbildung 2.20 Struktur von Fibrosterolsulfat A **23**, bestehend aus zwei steroidalischen Teilen (rot und blau), sowie dem flexiblen Verbindungsteil (schwarz). Die drei violett gekennzeichneten Stereozentren waren zu Beginn der Arbeit unbekannt.<sup>[35]</sup>

Über mehrdimensionale NMR-Methoden, Vergleiche der chemischen Verschiebungen mit Steroiden bekannter Absolutkonfiguration, sowie biosynthetischen Überlegungen konnten alle, außer den drei in Abbildung 2.20 violett gekennzeichneten, stereogenen Zentren in vorherigen Arbeiten aufgeklärt werden.<sup>[171]</sup> Da zu erwarten ist, dass konformationelle Bewegung im flexiblen Verbindungsteil (schwarz) zu einer starken Veränderung der globalen Molekülgestalt führen wird, ist es bei der RDC-basierten Analyse sinnvoll nach der MCMT-Methodik vorzugehen und für jedes Konformer einen individuellen Tensor zu bestimmen. GRIESINGER ET AL. extrahierten dazu 44 anisotrope Kopplungen, welche in einem PAN-Gel (DMSO- $d_6$ ) gemessen wurden.<sup>[35]</sup> Aufgrund der Sesselkonformationen in den steroidalischen Teilen des Moleküls konnte, analog dem in Abschnitt 2.3 beschriebenen Verfahren nach SHAPIRO, durch einfachen Vergleich der Kopplungsgrößen die Konfiguration in diesen Molekülfragmenten verifiziert werden ohne eine Tensor-Analyse durchzuführen.<sup>[32]</sup> Für den verbleibenden unbestimmten, flexiblen Verbindungsteil bleiben aufgrund der drei zu bestimmenden stereogenen Zentren acht mögliche Kombinationen (SSS, SSR, SRR,..., RRR). Um die benötigten Strukturvorschläge zu generieren, wurde zunächst eine freie MD-Simulation für jede der acht Möglichkeiten durchgeführt und im Anschluss jeweils diejenigen vier Strukturen (pro Absolutkonfiguration) ausgewählt, die die geringsten Abweichungen zu den NOE- und  $^3J_{HH,CH}$ -Daten zeigten. Eine sogenannte Cluster-Konformations-Analyse lieferte ein Konformer-Ensemble, bestehend aus den vier Konformationen für jede der acht möglichen Absolutkonfigurationen. Nach Lösung des linearen Gleichungssystems mittels SVD-

---

Methode für jede mögliche Kombination an Absolutkonfigurationen konnte zweifelsfrei eine sss-Konfiguration als Lösung ermittelt werden, da alle anderen Möglichkeiten einen signifikant höheren Q-Faktor ergaben.

Alle obigen Beispiele demonstrieren die Stärke der RDC-Methodik. Viele der gewonnenen Erkenntnisse ließen sich – wenn überhaupt – nur schwer mit anderen Methoden gewinnen. Es ist daher wenig verwunderlich, dass es eine anwachsende Nutzerschaft gibt, die die Methode zur Strukturaufklärung kleiner, organischer Moleküle anwendet. Unerlässlich bleiben hierbei das Forschungsbemühen und die Entwicklung neuer Methoden zur Lösung komplexerer Fragestellungen. Aber auch die Entwicklung neuer Orientierungsmedien stellt einen wichtigen Forschungsast auf diesem Gebiet dar. Nur eine hohe Spektrenqualität, Kompatibilität mit möglichst vielen Lösungsmitteln und natürlich auch Analyten, eine gute Verfügbarkeit und leichte Anwendbarkeit garantieren eine breite Anwendung.

Der Bedarf an neuen, möglichst orthogonalen Orientierungsmedien steigt außerdem dadurch, dass ein stetig wachsendes Interesse besteht, sogenannte „*model-free analyses*“ – wie sie auf dem Gebiet der Konformationsanalyse von Biomakromolekülen bereits angewendet werden – auch auf kleinere, organische Analyten anzuwenden.<sup>[172-188]</sup> Hierbei wird ausgenutzt, dass die Uneindeutigkeit des  $\cos^2(\Theta)$ -Terms aus Gleichung ( 3 ) durch Analyse der Orientierungen in fünf möglichst orthogonalen Alignment-Medien („*multi-alignment-datasets*“) aufgelöst werden kann (unter bestimmten Voraussetzungen reichen auch drei Medien aus). Solche Analysen sind deswegen so erstrebenswert, da auf konventionellem Wege das Ergebnis einer Strukturanalyse nur so gut sein kann, wie es der als Input verwendete Strukturvorschlag zulässt. Wird jedoch kein Modell verwendet, so ist die resultierende Struktur nur durch die experimentell bestimmten Kopplungen bestimmt und somit im Zweifelsfall näher an der Realität.

Darüber hinaus ist es im Sinne des Fernziels – der Bestimmung von Absolutkonfigurationen – unerlässlich, chirale Alignment-Medien mit maximaler Enantiomerendifferenzierung zu entwickeln und die dabei zugrundeliegenden Mechanismen möglichst gut zu verstehen.

Der Fokus der vorliegenden Arbeit liegt genau auf diesen Aspekten – der Entwicklung und Untersuchung neuer Orientierungsmedien.



---

### 3 Aufgabenstellung

---

Aus den, in den vorherigen Kapiteln erläuterten, Vorzügen der RDC-basierten Strukturanalyse gegenüber den konventionellen Verfahren ergibt sich die Notwendigkeit der Entwicklung neuer Alignment-Medien, um eine möglichst breite Anwendbarkeit zu ermöglichen.

Dazu wird im Arbeitskreis REGGELIN ein rationales Polymer-Design der Verwendung biomakromolekularer Strukturen vorgezogen.<sup>[66, 115-116, 189-190]</sup> In grundlegenden Vorarbeiten von NILS MEYER haben sich dabei lyotrope, flüssigkristalline Phasen (LLC-Phasen) von Aminosäure-basierten, helikal-chiralen Poly(phenylacetylenen) als besonders vielversprechend hervorgetan (**PPA-L-Val**).<sup>[116]</sup>

Ziel der vorliegenden Arbeit war daher zum einen die weitergehende Untersuchung des Orientierungsverhaltens der LLC-Phasen von **PPA-L-Val**, aber auch die Herstellung neuartiger Polymerstrukturen dieser Art.

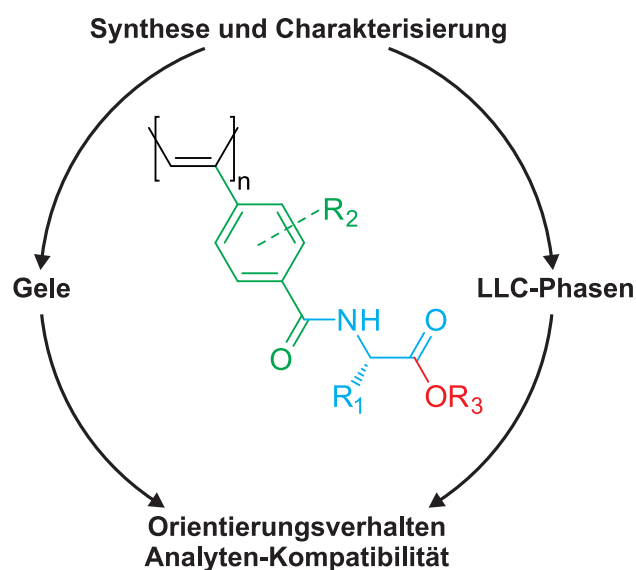


Abbildung 3.1 Diagramm zur Verdeutlichung der Aufgaben und Ziele der vorliegenden Arbeit.

---

Besonderes Augenmerk sollte vor allem auf das enantiodiskriminierende Vermögen und dessen Quantifizierung gelegt werden. Außerdem sollte die Kompatibilität gegenüber verschiedenen (Modell)-Analyten (bzw. Stoffgruppen) untersucht werden. Die Eignung der LLC-Phasen als Alignment-Medium zur Strukturaufklärung zu fungieren, sollte darüber hinaus anhand der praktischen Anwendung der LLC-Phasen zur Lösung realer Fragestellungen aus dem Bereich der Naturstoffanalytik demonstriert werden.

Wie in Abbildung 3.1 gezeigt, bieten sich, dem in Kapitel 2.4.2 angesprochenem Baukastenprinzip folgend, die drei Reste  $R_1$ ,  $R_2$  und  $R_3$  zur Derivatisierung an, um die Relation zwischen der Struktur des Polymers und dessen Eigenschaften herauszuarbeiten. Vor allem die Stärke der Orientierung, als auch das Ausmaß der Enantiodifferenzierung waren hierbei von großem Interesse. So sollte eine sinnvolle Variation des Aminosäurerestes  $R_1$  auch zu einem tiefergehenden Verständnis von dessen Einfluss auf das Orientierungsverhalten führen. Der aromatisch gebundene Rest  $R_2$  sollte vor allem in Hinblick auf den sterischen Einfluss nahe des helikalen Rückgrats variiert werden. Rest  $R_3$ , der im Falle von **PPA-L-Val** ein, als Löslichkeitsvermittler fungierender, langkettiger Aliphater ist, sollte zum einen ebenfalls im sterischen Anspruch variiert werden, bietet jedoch auch die Möglichkeit, durch Veränderungen in der Polarität dieses Restes die Lösungsmittelkompatibilität zu verändern. Auch ist an diesem Rest eine Funktionalisierung relativ einfach möglich und sollte hinsichtlich der Herstellung von Poly(acetylen)-basierten Gelen ausgenutzt werden. Nach Erarbeitung eines geeigneten Vernetzungsprozesses sollten entsprechend funktionalisierte Polymere zur Herstellung von Gelen dienen und deren Orientierungseigenschaften ebenfalls untersucht werden.

---

## 4 Ergebnisse

---

Die nachfolgend präsentierten Ergebnisse sind in zwei Abschnitte unterteilt. Zum einen ein Syntheseteil, in dem die Monomersynthesen und die darauf folgenden Polymerisationen beschrieben werden und die erhalten Polymerisate charakterisiert und miteinander verglichen werden. Zum anderen ein NMR-Teil, in dem die Eignung der hergestellten Polymerisate als Alignmentmedien überprüft werden und deren Orientierungseigenschaften untersucht und einander gegenüber gestellt werden.

### 4.1 Syntheseteil

Wie in der Aufgabenstellung bereits erläutert, ergeben sich ausgehend von **PPA-L-Val**, das als Leitstruktur dienen soll, drei sinnvolle konstitutionelle Variablen (siehe Abbildung 3.1). Wie in einer später folgenden retrosynthetischen Analyse gezeigt werden wird, ist die am einfachsten zu manipulierende Variable die verwendete Aminosäure (Abbildung 4.1A). Durch Veränderung des sterischen Anspruches des Aminosäurerestes sollten Rückschlüsse auf die Auswirkungen dieser Variable möglich sein. Hierzu wurde die bereits von YASHIMA beschriebene Polymerstruktur **PPA-L-Ala** als Untergrenze im sterischen Anspruch ausgewählt (R = Me, verwendete Aminosäure: Alanin **24**).<sup>[152]</sup> Ein noch geringerer sterischer Anspruch wäre nur durch Verwendung der Aminosäure Glycin möglich, würde jedoch zu achiralen Polymeren führen und stünde daher in Widerspruch zu den Zielen der vorliegenden Dissertation. Konsequenterweise wird der sterische Anspruch durch Einbau einer Ethyl- anstelle der Methylgruppe erhöht (**PPA-L-Abs**). Die benötigte s-2-Aminobuttersäure **25** ist hierbei nicht natürlichen Ursprungs. In der Reihe der

natürlichen Aminosäuren stellt Valin **26** mit einer *iso*-Propyl-Gruppe den nächstgrößeren Rest und führt zu dem bereits von NILS MEYER untersuchten und als Leitstruktur dienenden Polymer **PPA-L-Val**.<sup>[116]</sup> Als Obergrenze im sterischen Anspruch sollte das Polymer **PPA-L-*t*Leu** dienen, dessen Aminosäurerest eine *tert*-Butyl-Gruppe darstellt. Es ist auf die natürliche, nicht-proteinogene Aminosäure *tert*-Leucin **27** zurückzuführen. Das Polymer **PPA-L-Phe** nimmt eine gewisse Sonderrolle ein. Mit seinem benzyllischen Substituenten ist das Polymer in seinem sterischen Anspruch tendenziell zwischen **PPA-L-Abs** und **PPA-L-Val** anzusiedeln, jedoch sind als stabilisierende Wechselwirkungen neben den amidischen Wasserstoffbrückennetzwerken auch sogenannte  $\pi$ - $\pi$ -stacking Wechselwirkungen denkbar.

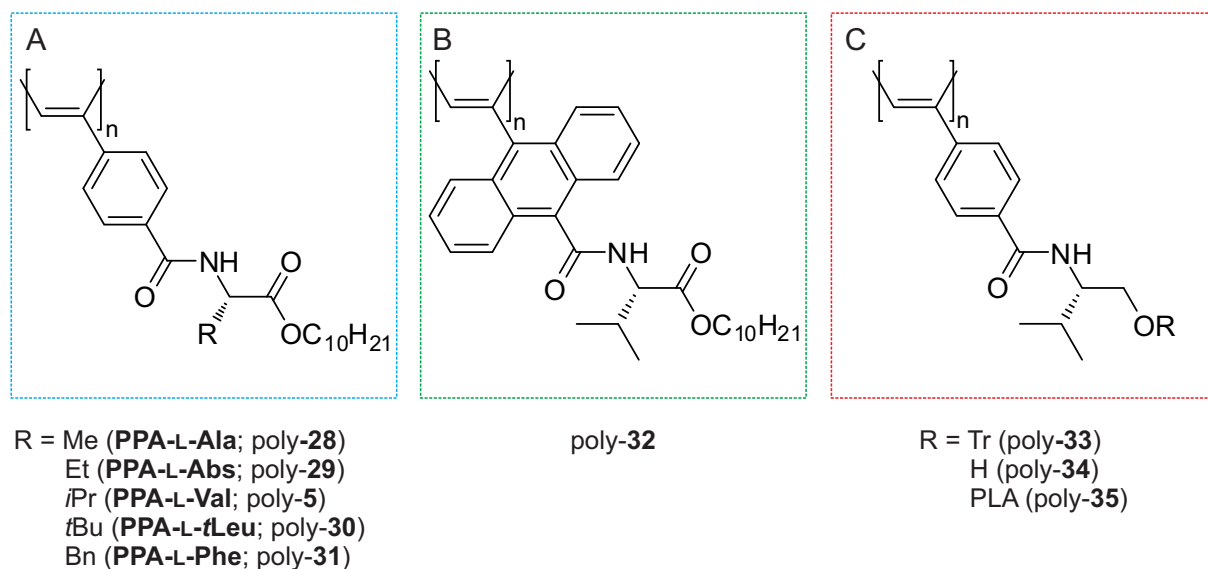


Abbildung 4.1 Polymere Zielstrukturen der vorliegenden Dissertation zur Herstellung von LLC-Phasen. A) Variation der verwendeten Aminosäure; B) Variation des Aromaten; C) Variation des löslichkeitsvermittelnden Restes.

Eine zweite konstitutionelle Variable (ausgehend von **PPA-L-Val**) besteht in der Modifikation des aromatischen Rings in Nachbarschaft zum polymeren Rückgrat. Viele Substituenten sind hierbei denkbar, wobei in der vorliegenden Dissertation das Polymer poly-**32** (siehe Abbildung 4.1B) untersucht werden sollte. Durch die Vergrößerung des Aromaten, der mit der topologischen Nähe zum polymeren Rückgrat beträchtliche Auswirkungen auf die Konformation haben sollte, ist auch eine



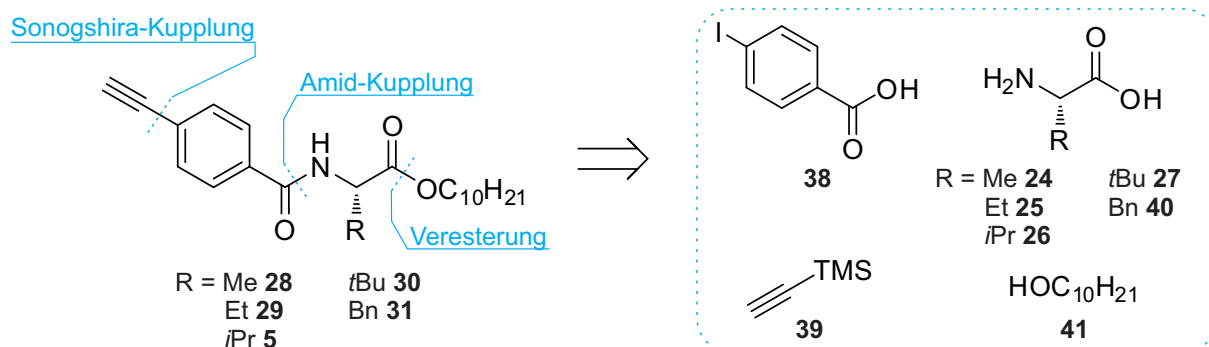
Hierzu ersann der Autor die oben gezeigte, statistisch copolymere Struktur poly-5-co-37. Sie trägt als quervernetzbares Strukturelement einen Styryl-Substituenten, der über einen C3-Linker als Ester anstelle der Decyl-Kette angebracht ist. Eine Vernetzung erfolgt dann auf Stufe des Polymeren in einer polymeranalogen Umsetzung. Eine entsprechende Struktur führte bereits auf dem Gebiet der Poly(guanidine) zu vielversprechenden Ergebnissen und wurde daher in der vorliegenden Dissertation adaptiert.<sup>[67]</sup>

#### 4.1.1 Monomersynthesen

Im Folgenden soll jeder Synthese eine retrosynthetische Analyse voran gestellt werden. In diesem Sinne ist jedes der Zielpolymere auf ein korrespondierendes monomeres Phenylacetylen zurückführbar. Zunächst wird die Synthese der Monomere unter Variation der Aminosäure behandelt (Abbildung 4.1A). Darauf folgend wird dann das Anthracen-basierte Monomere **32** (Abbildung 4.1B) behandelt, sowie die Synthesen der Monomerstrukturen unter Variation des C-terminalen Aminosäure-Substituenten (Abbildung 4.1C). Abschließend wird die Synthese des quervernetzbaren Comonomers **37** beschrieben.

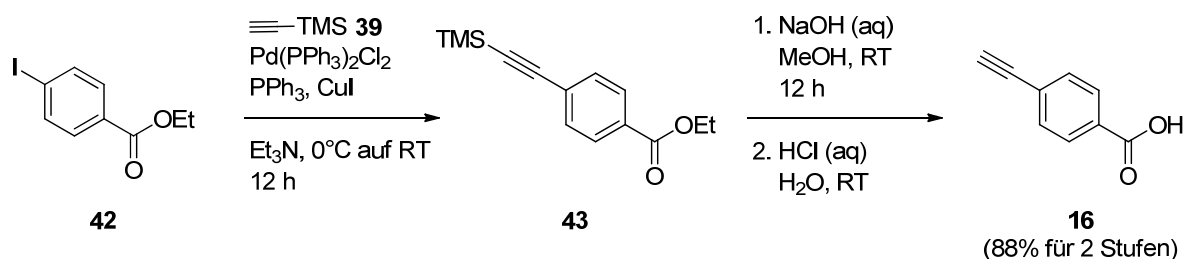
##### 4.1.1.1 Variation der Aminosäure

Schema 4.1 zeigt die allgemeine retrosynthetische Zerlegung der, in diesem Abschnitt behandelten, Monomerstrukturen.



Schema 4.1 Allgemeine Retrosynthese zu den Monomeren **5**, sowie **28-31**.

Demnach lässt sich die Amid-Gruppe auf ein *para*-substituiertes Benzoessäurederivat zurückführen, das über eine SONOGASHIRA-Kupplung aus dem Aryliodid **38** und dem Acetylen-Baustein **39** erhalten werden kann. Auf Seiten des korrespondierenden Amins ergibt sich ein Aminosäureester, der über eine Veresterungsreaktion aus den entsprechenden Aminosäuren **24-27**, sowie **40** und Decanol **41** zu erhalten ist. Das sinnvollste Vorgehen in Syntheserichtung startet mit der Herstellung der Aminosäureester und des Benzoessäurederivats und verknüpft die jeweiligen Bausteine in einem letzten Schritt zu den Monomeren **5**, sowie **28-31**. Hierzu wurden zunächst, nach einem der Literatur entnommenen Prozedere, der Benzoessäureethylester **42** in einer SONOGASHIRA-Reaktion mit TMS-Acetylen **39** Palladium-katalysiert zum geschützten Acetylderivat **43** umgesetzt.<sup>[140]</sup>

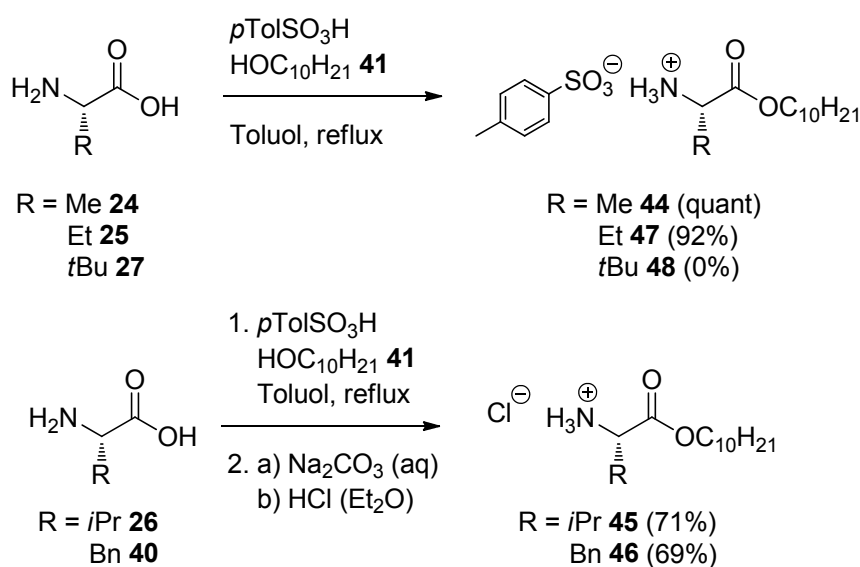


Schema 4.2      Synthese des Benzoessäurederivats **16**.

Das Produkt **43** wurde hierbei nicht aufgereinigt, sondern roh in einem weiteren Reaktionsschritt mit Natronlauge entschützt und der Ester verseift. Die literaturbekannte Verbindung **16** konnte über diese zwei Stufen mit 88% Ausbeute erhalten werden.

Die Synthese der Aminosäureester ist in Schema 4.3 gezeigt. Am Wasserabscheider konnten hierbei in einer FISCHER-Veresterung aus den verwendeten Aminosäuren und Decanol **41** die entsprechenden Aminosäuredecylester hergestellt werden. Die eingesetzte Säure *p*TolSO<sub>3</sub>H wurde hierbei stets stöchiometrisch verwendet um eine vollständige Überführung in die korrespondierenden Ammoniumtosylate zu gewährleisten. In dieser Form fallen die Produkte als Feststoffe an, lassen sich durch Kristallisation aufreinigen und sind lagerfähig. Die freien Amine hingegen sind Öle, die sich nur schwer aufreinigen und von Lösungsmittelresten befreien lassen. Des Weiteren lastet ihnen eine gewisse Hydrolyselabilität an, was eine Lagerung erschwert. Im Falle von Alanin **24**, 2-Aminobuttersäure **43**, Valin **26** und Phenylalanin

**40** gelang die beschriebene Synthese in guten bis sogar quantitativen Ausbeuten. Die Aufreinigung der, bis auf den Alanin-basierten Ester **44**, literaturunbekannten Verbindungen erfolgte hierbei wie angesprochen durch Kristallisation und führte zu elementaranalysenreinen Produkten. Die Valin- und Phenylalanin-basierten Ester wurden aus Gründen der Kristallisierbarkeit, anstelle in Form der entsprechenden Ammoniumtosylate, durch Neutralisierung mit Soda-Lösung und anschließender Reaktion mit etherischer HCl in die korrespondierenden Ammoniumchloride **45** und **46** überführt. Dies hatte gewisse Ausbeuteverluste zur Folge, sodass für diese beiden Verbindungen nur mittelmäßige Ausbeuten erzielt wurden.



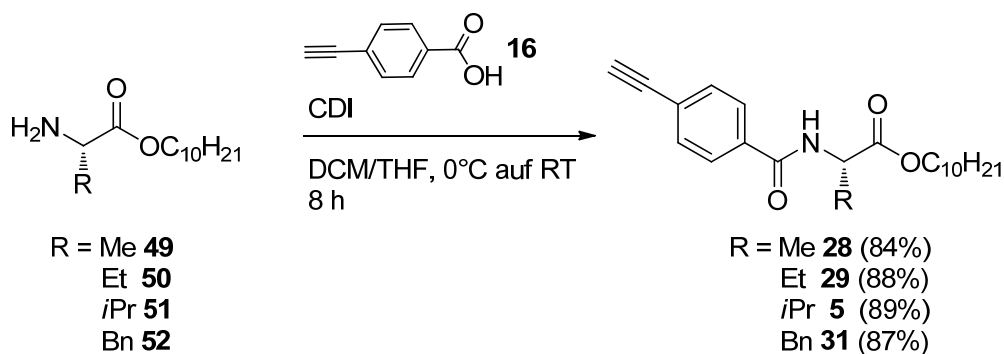
Schema 4.3 Synthesen der Aminosäureester **44-47**, sowie missglückte Darstellung des Esters **48**.

Im Falle der Aminosäure *tert*-Leucin **27** führt die gewählte Synthese nicht zum Erfolg. Hierbei konnte nur das Ammoniumtosylat der Aminosäure isoliert werden, was dafür spricht, dass das Salz eine so geringe Löslichkeit in Toluol aufweist, dass es der Veresterungsreaktion nicht zugänglich ist. Trotzdem wurde die Synthese des entsprechenden Monomers **30** an diesem Punkt nicht aufgegeben und eine alternative Route erarbeitet, welche weiter unten vorgestellt werden wird.

Die Amid-Kupplung, die letztendlich zu den benötigten Monomeren führt, wurde CDI-vermittelt (CDI – Carbonyldiimidazol) durchgeführt (siehe Schema 4.4). Dies hat gegenüber anderen etablierten Kupplungsreagenzien zur Herstellung von Amidinen den Charme, dass das als Nebenprodukt entstehende CO<sub>2</sub> gasförmig das Reaktionsgemisch



verlässt und das ebenfalls entstehende Imidazol leicht durch eine wässrige Aufarbeitung abgetrennt werden kann. Carbodiimid-basierte Kupplungsreagenzien führen hingegen immer zu Harnstoff-Derivaten, die durch ihre Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln schwerer abzutrennen sind.

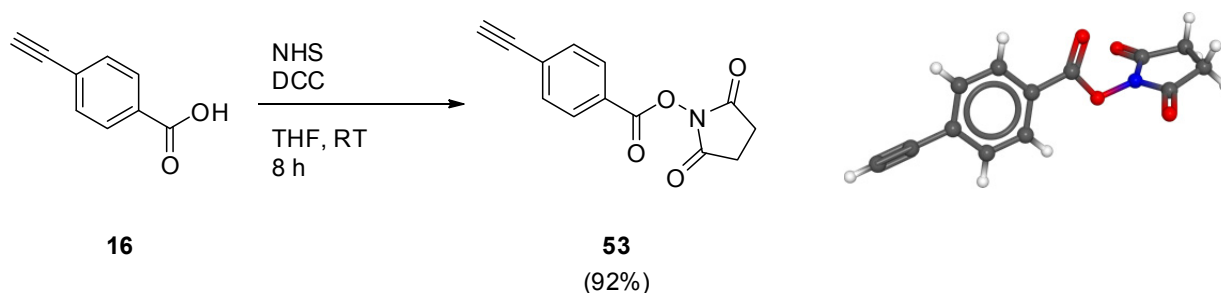


Schema 4.4 CDI-vermittelte Amid-Kupplung zur Synthese der Monomere **5**, **28**, **29** und **31**.

Zunächst war es notwendig die Ester durch Neutralisation mit Soda-Lösung aus ihrer lagerfähigen Salz-Form **44** bis **47** in die freien Amine **49** bis **52** zu überführen. Durch CDI-vermittelte Reaktion mit dem Benzoesäure-Derivat **16** war es dann möglich die Monomere **5**, **28**, **29** und **31** nach säulenchromatischer Aufreinigung und Kristallisation elementaranalysenrein darzustellen. Die Identität der literaturunbekannten Verbindungen **5**, **29** und **31** konnte hierbei zweifelsfrei durch verschiedene spektroskopische Methoden belegt werden.

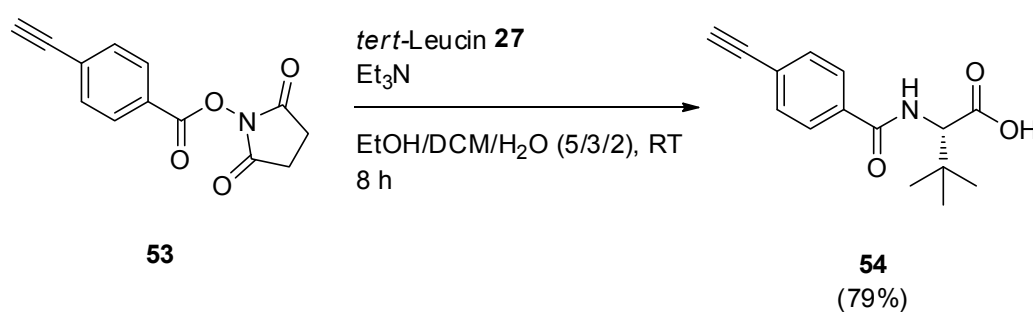
Zur Darstellung des *tert*-Leucin-basierten Monomers **30**, dessen Synthese bereits auf Stufe des Esters gescheitert war, musste die Synthesestrategie verändert werden. Da offensichtlich das unter den gewählten Veresterungsbedingungen gebildete Ammoniumsalz der Aminosäure so schlecht löslich ist, dass eine Veresterung nicht mehr stattfindet, wurde nun die Reihenfolge der Kupplungsschritte verändert. Zunächst sollte durch Amid-Knüpfung das Amin maskiert werden, um dann erst im Folgenden die Veresterung zum Monomer **30** zu vollziehen. Als problematisch erweist sich an dieser Stelle die Konkurrenz zwischen der aromatischen Carboxyl-Gruppe und der Säurefunktionalität der Aminosäure. Konventionelle Kupplungsreagenzien würden an dieser Stelle auch zu Oligo- oder aber auch Poly(peptiden) führen. Eine Lösung bieten sogenannte Aktivester unter denen *N*-Hydroxy-Succinimid-basierte Ester (NHS) eine ausgesprochen hohe Aktivität gegenüber Aminen aufweisen und daher eine ausreichende Diskriminierung der Säurefunktionalitäten ermöglichen.

Die Synthese des benötigten Aktivesters **53** ist in Schema 4.5 gezeigt. In einer DCC vermittelten Kupplungsreaktion (DCC – Dicyclohexylcarbodiimid) mit NHS wurde Verbindung **53** nach säulenchromatographischer Aufreinigung und Kristallisation in sehr guter Ausbeute, elementaranalysenrein aus dem Benzoesäure-Derivat **16** erhalten. Eine entsprechende Kristallstrukturanalyse belegt ebenfalls die erfolgreiche Bildung von **53**.



Schema 4.5 Synthese des Aktivesters **53** und dessen Kristallstruktur.

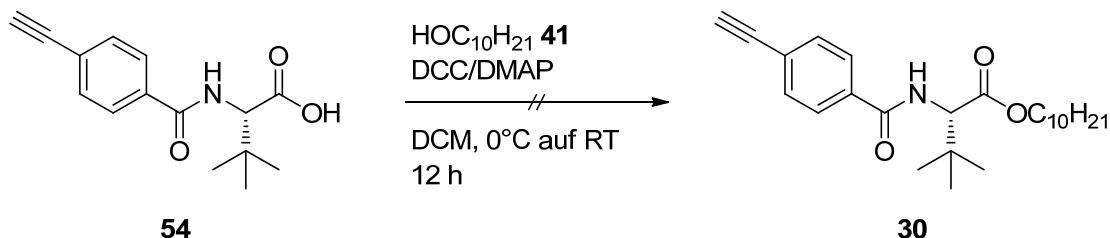
Die Umsetzung des Aktivesters **53** mit *tert*-Leucin **27** führte in der nächsten Reaktionsstufe dann zum erforderlichen Amid **54** (siehe Schema 4.6). Sowohl der Aktivester **53**, als auch die Aminosäure **27** sind hierbei in dem, einem Patent entnommenen, Lösemittelgemisch nur schlecht löslich.<sup>[193]</sup> Das Produkt ist hingegen löslich, sodass sich die Suspension mit fortlaufender Reaktion auflöst. Das Ende der Reaktion konnte daher dem Zustand der Lösung entnommen werden.



Schema 4.6 Kupplung des Aktivesters mit *tert*-Leucin **27** zu Amid **54**.

Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde das Amid **54** als farbloses Öl erhalten. Die Existenz der literaturunbekannten Verbindung konnte NMR-spektroskopisch und massenspektrometrisch zweifelsfrei bewiesen werden.

Die abschließende Veresterung zum Monomer **30** sollte zunächst, in Hinblick auf die potentiell empfindliche Acetylen-Funktionalität über eine vergleichsweise milde STEGLICH-Veresterung realisiert werden (siehe Schema 4.7).



Schema 4.7 Versuch der Synthese des Monomers **30**.

Die Synthese wurde unter Standard-Bedingungen durchgeführt und nach 12-stündiger Reaktionsdauer dünnschichtchromatographisch ein vollständiger Umsatz des Edukts **54** festgestellt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung wurde ein farbloser Feststoff erhalten, dessen NMR-spektroskopische Untersuchung zeigte, dass sich nicht das gewünschte Produkt **30** gebildet hatte, sondern anstelle dessen das in Abbildung 4.3 gezeigte Dimer **55**.

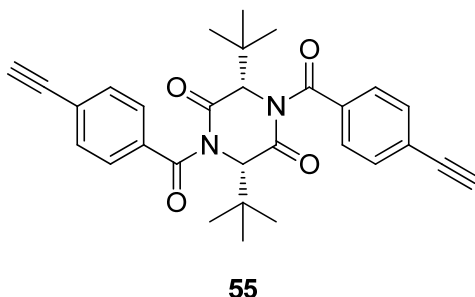
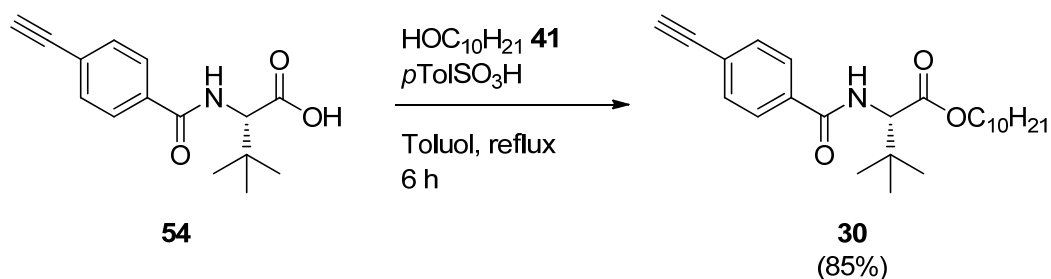


Abbildung 4.3 Dimeres Hauptprodukt **55** aus der DDC-vermittelten Umsetzung des Amids **54** mit Decanol **41**.

Eine gezielte Synthese des Dimers **55** unter den oben aufgeführten Reaktionsbedingungen, jedoch in Abwesenheit von Decanol **41**, führte in quantitativer Ausbeute zum Produkt.

Daher wurde die Veresterung unter den in Schema 4.8 gezeigten FISCHER-Bedingungen wiederholt. Am Wasserabscheider konnte so schlussendlich nach sechsständiger Reaktionsdauer und säulenchromatographischer Aufreinigung in guter Ausbeute und hoher Reinheit das nicht literaturbekannte Monomer **30** als farbloses Öl isoliert werden.

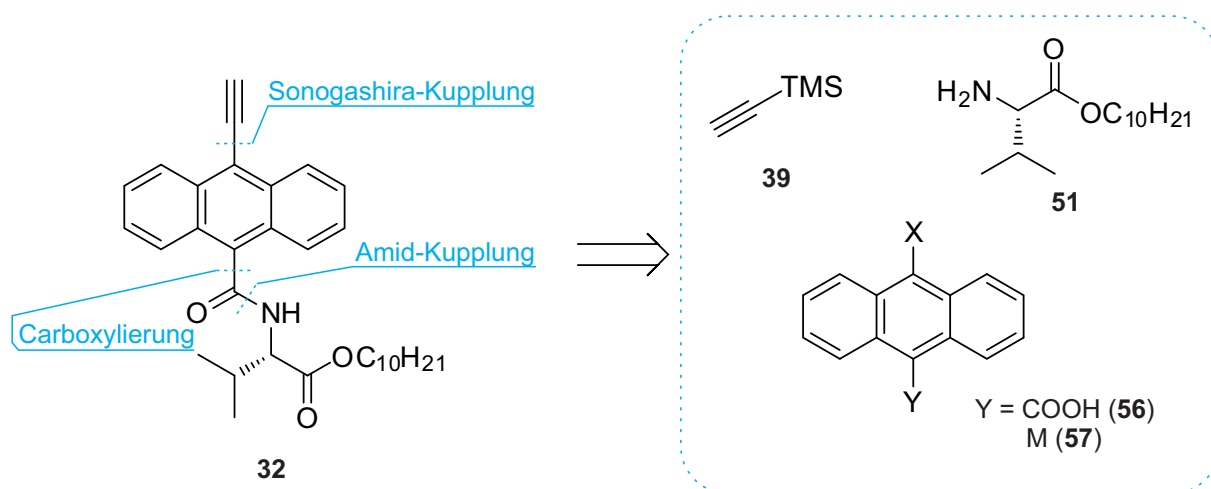


Schema 4.8 Veresterung von Amid **54** zu Monomer **30**.

Nachdem in diesem Kapitel die Synthesen unter Variation der Aminosäure vorgestellt wurden, behandelt das folgende Kapitel die Synthese des Anthracen-basierten Monomers **32**.

#### 4.1.1.2 Synthese des Anthracen-basierten Monomers **32**

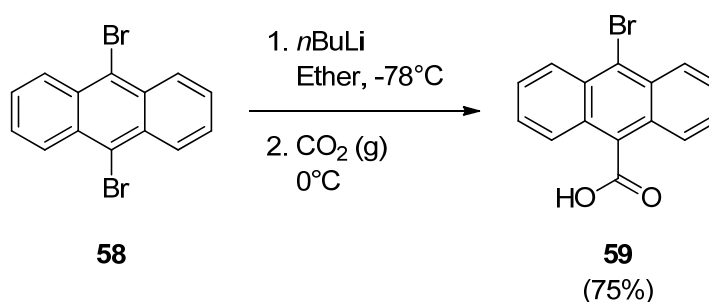
Die retrosynthetische Analyse des Monomers **32** führt zunächst zu der analogen Synthesestrategie, die schon im Fall der Monomere **5**, **28**, **29** und **31** angewandt wurde (Schema 4.9).



Schema 4.9 Retrosynthetische Analyse der Monomers **32**.

Die SONOGASHIRA-Kupplung zum Einführen der Acetylen-Funktionalität liefert erneut TMS-Acetylen **39**. Auf Seiten des Aromaten ist ein halogeniertes Anthracenderivat **56** erforderlich, welches durch Carboxylierung der metallierten Spezies **57** zu erhalten sein sollte. Eine anschließende Amid-Kupplung mit dem, bereits im vorherigen Abschnitt verwendeten Aminosäureester **51** sollte dann zum Monomer **32** führen.

Die Synthese startete ausgehend von 9,10-Dibromanthracen **58** (Schema 4.10). Mittels Halogen-Metallaustauschs wurde bei  $-78^{\circ}\text{C}$  mit Hilfe von *n*-BuLi eine lithiierte Spezies hergestellt, die durch Einleiten von  $\text{CO}_2$  zum Carboxylat umgesetzt wurde. Saure Aufarbeitung lieferte in guter Ausbeute die Säure **59**, die durch Kristallisation aufgereinigt werden konnte.



Schema 4.10 Synthese des Anthracen-Derivats **59**.

Gemäß Syntheseplanung war die nächste Stufe die SONOGASHIRA-Kupplung zur Einführung der Acetylen-Funktionalität. Es war jedoch nicht möglich das entstandene Rohprodukt **60** in zufriedenstellendem Maße aufzureinigen (Abbildung 4.4). Die Polarität von Edukt und Produkt sind maßgeblich durch die Säurefunktion dominiert und somit ist der Polaritätsunterschied so gering, dass eine säulenchromatographische Aufreinigung fehlschlug. Auch eine vorherige Entschützung zu Verbindung **61** verbesserte die Situation nicht.

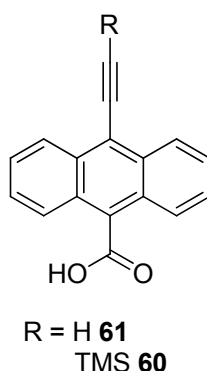
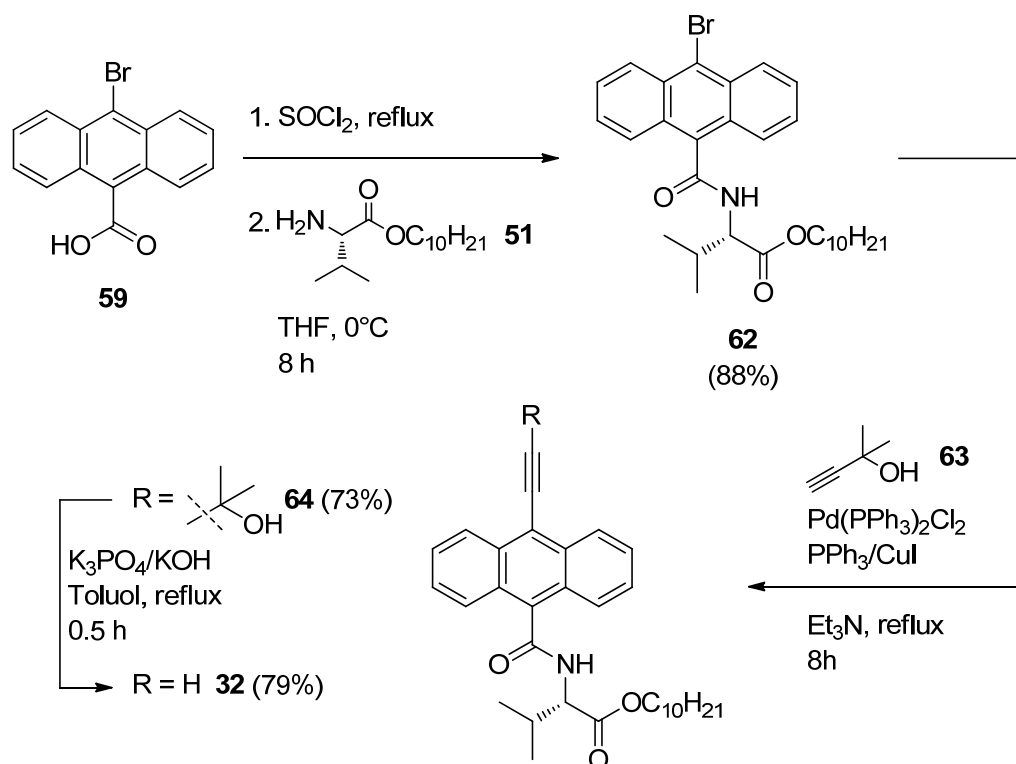


Abbildung 4.4 Strukturformel der acetylenischen Anthracene **60** und **61**.

Um eine bessere Aufreinigung zu erzielen, sollte daher die SONOGASHIRA-Reaktion erst am Ende der Reaktionssequenz durchgeführt werden. Die nun vorgezogene Amid-Knüpfung wurde durch Überführung der Säure **59** in das entsprechende Säurechlorid und anschließender Umsetzung mit dem Aminosäureester

**51** erreicht (Schema 4.11). Nach säulenchromatographischer Aufreinigung konnte der literaturunbekannte Monomervorläufer **62** in guter Ausbeute und hoher Reinheit als rotes Öl erhalten werden. Die anschließende SONOGASHIRA-Reaktion wurde, abweichend der oben beschriebenen Verwendung von TMS-Acetylen **39** mit 2-Methyl-3-buten-2-ol **63** durchgeführt. Diese Maßnahme hängt mit der bereits beschriebenen Aufreinigungsproblematik zusammen. Die, durch die Kupplung eingebrachte Alkoholfunktionalität erhöht die Polarität gegenüber dem Edukt so stark, dass eine chromatographische Aufreinigung problemlos möglich ist. Im anschließenden Entschützungs-schritt sind die Verhältnisse dann entsprechend invertiert. Das Produkt ist wesentlich apolarer, so dass erneut eine problemlose chromatographische Aufreinigung gewährleistet ist.



Schema 4.11 Synthesesequenz zum Monomer **32** ausgehend von Anthracenderivat **59**.

Die SONOGASHIRA-Reaktion verlief ohne Probleme in guter Ausbeute und eine säulenchromatographische Aufreinigung konnte wie erwartet ohne Trennprobleme durchgeführt werden. Das literaturunbekannte, geschützte Acetylen **64** fiel hierbei als rotes Öl an und wurde nach einem Entschützungsprotokoll von SMEYANOV ET AL zu Monomer **32** umgesetzt.<sup>[194]</sup> Die Verwendung der  $\text{K}_3\text{PO}_4/\text{KOH}$ -Mischung hat den Vorteil gegenüber den konventionellen Entschützungsverfahren, dass die im Substrat enthaltene Ester-Funktionalität unter den gewählten Bedingungen stabil ist. Die

Entschützung verlief in guter Ausbeute und die säulenchromatographische Aufreinigung lieferte Monomer **32** als schwarzes Öl, dessen Existenz sowohl NMR-spektroskopisch, als auch mithilfe von MS-Messungen zweifelsfrei bewiesen werden konnte. Die Substanz stellte sich jedoch als nur bedingt lagerfähig heraus, was womöglich an dem intrinsischen DIELS-ALDER-Bausteinen liegt. Sowohl von Anthracen-Grundkörpern, als auch von Acetylenen sind DIELS-ALDER-Reaktionen bekannt. Die Zersetzungsprodukte wurden aufgrund der Komplexität der Spektren nicht weiter untersucht und Monomer **32** in der Folge immer zeitnah vor der Polymerisation entschützt.

Im Folgenden werden die Synthesen zur Variation des C-terminalen Aminosäuresubstituenten vorgestellt.

#### 4.1.1.3 Variation des C-terminalen Aminosäuresubstituenten

Die retrosynthetische Analyse der drei, in diesem Teil beschriebenen und in Abbildung 4.5 gezeigten, Monomere **34**, **33** und **35** ergibt zunächst, dass analog den Zerlegungen in den vorherigen Kapiteln die amidische Funktion durch Kupplung mit dem Benzoessäurederivat **16** darstellbar ist.

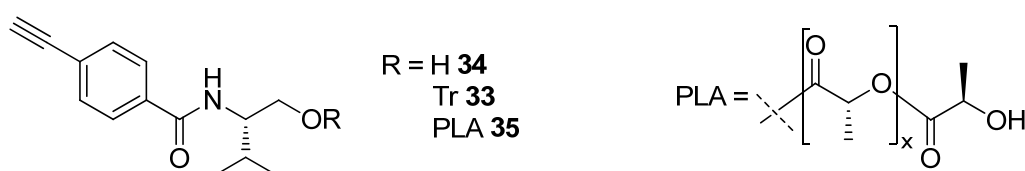
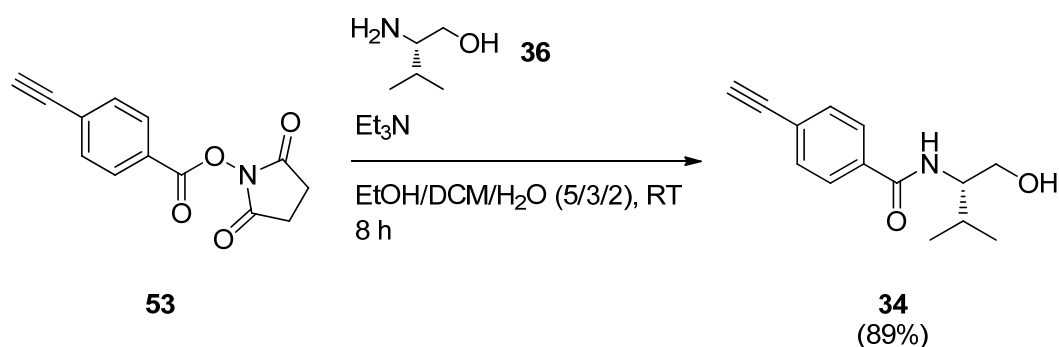


Abbildung 4.5 Strukturformeln der Monomere **34**, **33** und **35**.

Auf der aminischen Seite ergibt sich diesmal jedoch nicht Valin **26** als Kupplungspartner, sondern der Aminoalkohol Valinol **36**. Dies hat für jedes der drei Monomere individuelle Gründe. Im Falle des alkoholisch-substituierten Monomers **34** wäre auch die oxidierte Form mit Valin denkbar. Die acide Säurefunktionalität würde jedoch das Wasserstoffbrücken-Netzwerk auf Stufe des Polymeren soweit stören, dass eine überwiegend einhändige Helizität nicht mehr zu gewährleisten wäre. Im Fall des Tritylethers **33** wäre der entsprechende Ester die Alternative. Tatsächlich wurde die Herstellung des entsprechenden Monomers versucht. Jedoch ist der Ester so labil, dass

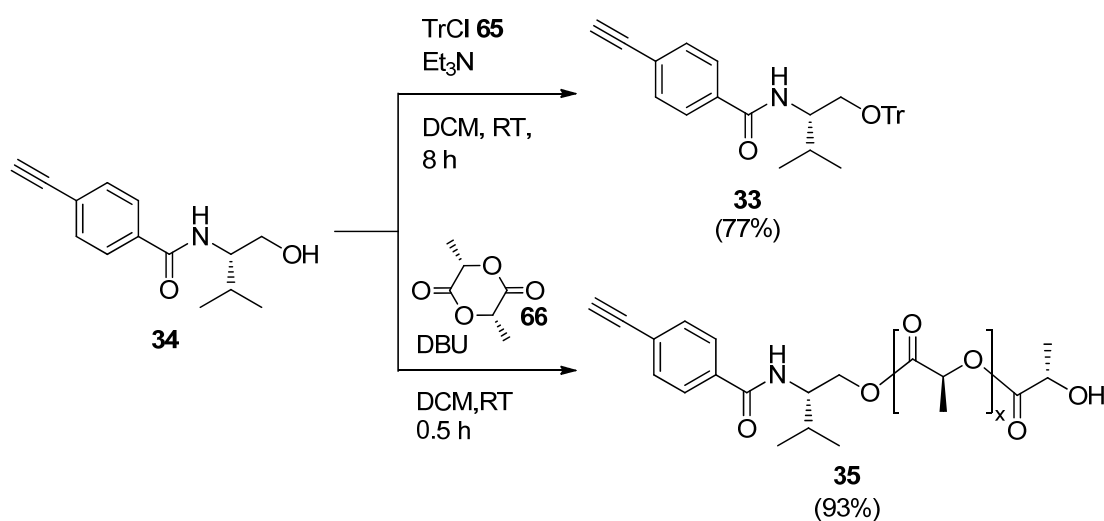
er sich während der säulenchromatographischen Aufreinigung vollständig zersetzt. Zur Herstellung der PLA-Ester **35** ist es mechanistisch notwendig mit einem alkoholischen Nukleophil in die Reaktion zu gehen. Die Verwendung der entsprechenden Säure würde zu keinem Produkt führen.

Die Verbindungen **33** und **35** sind Folgestufen des Monomers **34**, weshalb in Syntheserichtung zunächst auch dieses Monomer hergestellt wurde und nicht zunächst die entsprechenden Valinol-Ether bzw. –Ester (Schema 4.12).



Schema 4.12      Synthese des Monomers **34**.

Die Synthese gelang, wie oben gezeigt durch Umsetzung von Valinol **36** mit dem Aktivester **53**. Nach Kristallisation wird das literaturunbekannte Amid elementaranalysenrein und in guter Ausbeute erhalten. Durch baseninduzierte nukleophile Substitution an Tritylchlorid **65** kann das literaturunbekannte Monomer **33** nach säulenchromatographischer Aufreinigung und Kristallisation elementaranalysenrein aus Alkohol **34** dargestellt werden (siehe Schema 4.13).



Schema 4.13      Synthesen der Monomere **33** und **35**, ausgehend von Amid **34**.



Eine Kristallstrukturanalyse zeigt zudem deutlich die Propeller-Konformation des Tritylrestes, die bei ausreichend niedriger Temperatur eine stabile Vorzugskonfiguration aufweisen sollte (siehe Abbildung 4.6).

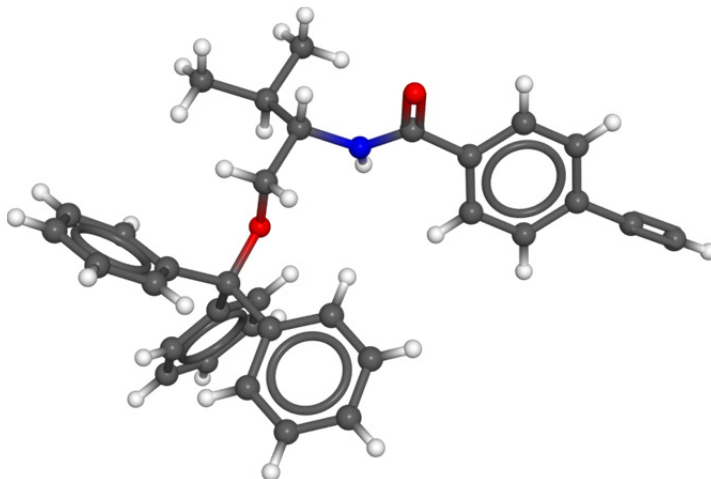


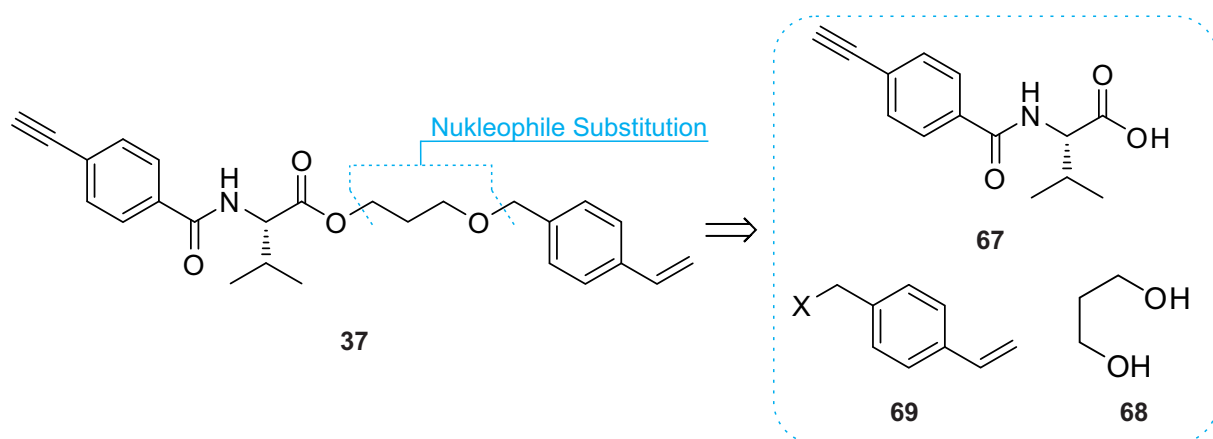
Abbildung 4.6 Kristallstruktur des Monomers **33**.

Die Bildung von **35** verläuft in Anlehnung an ZHANG ET AL. über eine ringöffnende organokatalytische Polymerisation von L-Lactid **66**.<sup>[192]</sup> Als Initiator dient hierbei der nukleophile Angriff des Alkohols **34**, der somit als Endgruppe in das entsprechende Polymer eingebaut wird. Das literaturunbekannte Makromonomer **35** konnte in hoher Reinheit und Ausbeute erhalten werden. Die Zahl der Wiederholungseinheiten  $x$  wurde NMR-spektroskopisch zu  $x = 55$  bestimmt, indem die  $\alpha$ -Protonen der lactidischen Wiederholungseinheiten zu den aromatischen Endgruppenprotonen in Relation gesetzt wurden. Ein äquivalentes Ergebnis wurde durch Integration der lactidischen Methylgruppen erhalten.

Im letzten Abschnitt der Monomersynthese soll nun auf die Synthese des zur Quervernetzung funktionalisierten Monomers **37** eingegangen werden, der im weiteren Verlauf zu quervernetzten Polymergele führen soll.

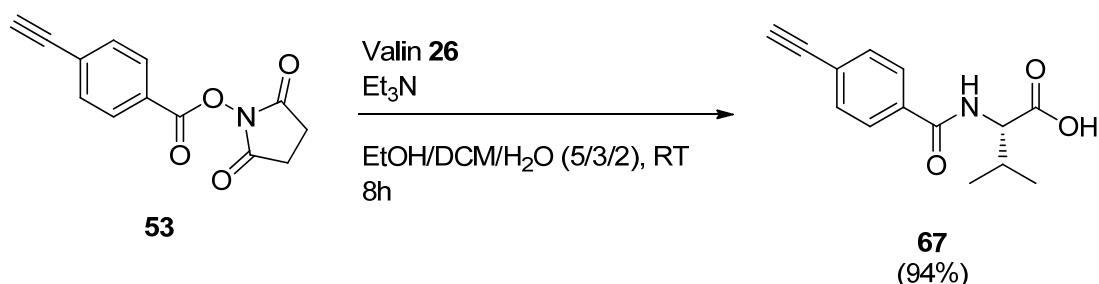
#### 4.1.1.4 Synthese des quervernetzbaren Monomers **37**

Die Retrosynthese des in Schema 4.14 gezeigten, zur Quervernetzung funktionalisierten Monomers **37** muss in jedem Reaktionsschritt auf die leicht polymerisierbare Stryroleinheit abgestimmt werden (siehe Schema 4.14).



Schema 4.14 Retrosynthetische Analyse des Monomers **37**.

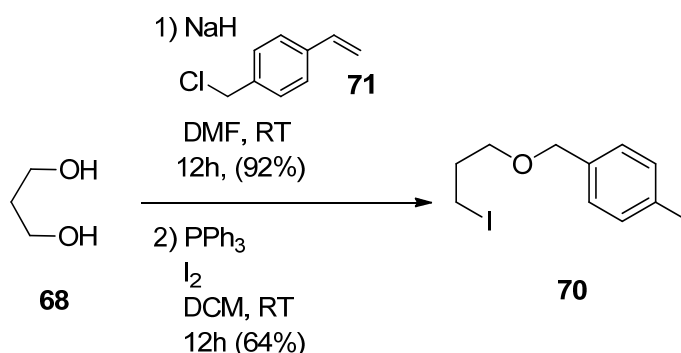
Da eine thermisch induzierte Autopolymerisation für Styrole bekannt ist, wurde von einer FISCHER-Veresterung Abstand genommen und anstelle dessen eine nukleophile Substitution zur Einführung des Esters angedacht. Somit ist der Ester auf der Säureseite auf ein entsprechendes Amid **67** zurückzuführen, welches leicht über die bereits weiter oben beschriebene Aktivester-Route zugänglich ist (siehe Schema 4.6). Auf der anderen Seite des Esters verbleibt ein Ether, der die Styrol-Einheit trägt und aus Propandiol **68**, sowie einem *p*-Vinylbenzylhalogenid **69** hergestellt werden kann. In Syntheserichtung ist zunächst die Synthese des Amids **67** notwendig, welche analog der bereits beschriebenen Synthese des *tert*-Leucin-basierten Bausteins **54** durchgeführt werden kann. Dazu wurde, wie in Schema 4.15 gezeigt der Aktivester **53** mit Valin **26** umgesetzt und nach säulenchromatographischer Aufreinigung das literaturunbekannte Amid **67** in sehr guter Ausbeute als farbloses Öl erhalten.



Schema 4.15 Synthese des Amids **67**.

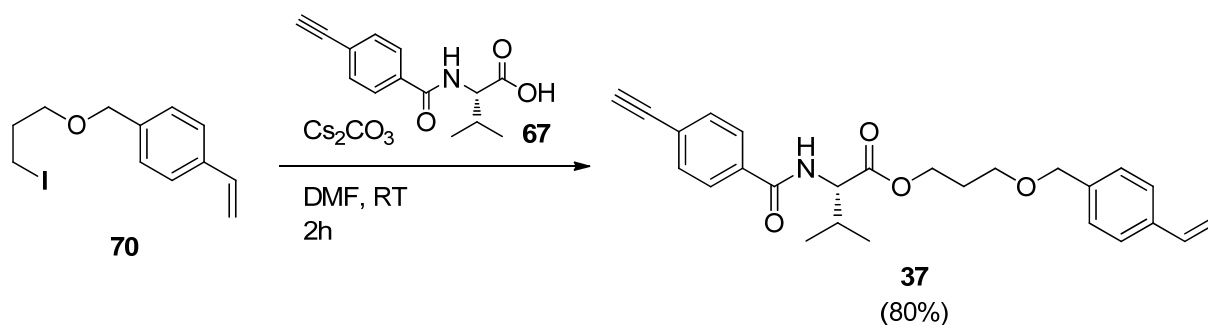
In einer zweistufigen Reaktion wurde anschließend Propandiol **68** in den iodierten Ether **70** überführt (Schema 4.16). Hierzu wurde zunächst eine Alkoholfunktionalität mit NaH deprotoniert und im Anschluss eine nukleophile Substitution an dem Styrol-derivat **71** durchgeführt. Nach säulenchromatographischer

Aufreinigung wurde der in sehr guter Ausbeute entstandene Alkohol in einer APPEL-artigen Reaktion in das entsprechende, literaturunbekannte Iodid **70** überführt, welches nach säulenchromatographischer Aufreinigung in moderater Ausbeute und hoher Reinheit isoliert werden konnte.



Schema 4.16 Zweistufige Synthesesequenz zur Herstellung des Ethers **70**, ausgehend von Propandiol **68**.

Die Bausteine **67** und **70** wurden nun im letzten Reaktionsschritt in einer nukleophilen Substitutionsreaktion miteinander zum nicht literaturbekannten Monomer **37** verknüpft (siehe Schema 4.17). Nach Säulenchromatographie wurde die Substanz in guter Ausbeute und hoher Reinheit als farbloses Öl isoliert.



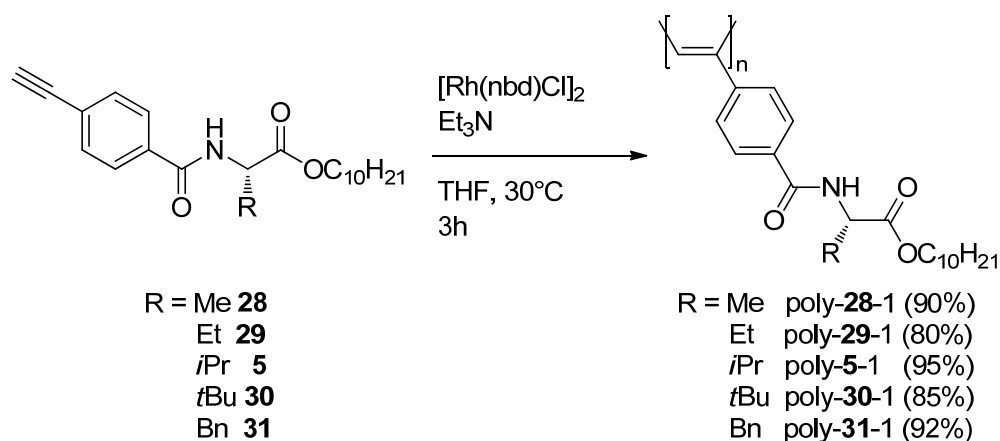
Schema 4.17 Nukleophile Substitution zum Monomer **37**.

Die Synthesen wurden in Hinblick auf die begrenzte Lagerfähigkeit der Styrole stets zeitnah zur folgenden Polymerisationsreaktion durchgeführt. Diese sind Gegenstand des folgenden Kapitels.

#### 4.1.2 Polymerisationen und Polymeranalytik

Alle Polymerisationen wurden unter Verwendung des Rhodium-Dimerkomplexes  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  initiiert. Dabei wurde in Hinblick auf die von NILS MEYER erarbeiteten Bedingungen immer ein Monomer/Initiatorverhältnis von 1000:1 eingestellt, wobei aufgrund des ablaufenden Mechanismus streng genommen ein Verhältnis von 2000:1 vorliegt. Die aktive Rh—Spezies ist nicht der eingesetzte Dimer-Komplex, sondern der durch Triethylamin erzeugte monomere Rhodium-Komplex.<sup>[124]</sup>

Wie in Schema 4.18 gezeigt wurden die Polymerisationen unter Schlenk-Bedingungen bei 30°C in THF durchgeführt und durch die Gegenwart von Triethylamin ( $\text{Et}_3\text{N}$ ) das Rhodium-Dimer in die monomere Form überführt. Unter diesen Bedingungen ist ein hoher Anteil an *cis-trans*oidal konfiguriertem Polymer zu erwarten.<sup>[152]</sup>



Schema 4.18 Polymerisationen der Monomere **5**, sowie **28** - **31**.

Die Ausbeuten bewegten sich in Grenzen zwischen 80% und 95%. Jedoch kann mutmaßlich von einer annähernd quantitativen Ausbeute ausgegangen werden, da die größten Verluste durch die Aufarbeitung der hochviskosen Polymerlösungen entstehen. Zur Aufarbeitung wurden die gelben Polymere durch zweimaliges Umfällen aus Methanol von Monomer-Resten und Oligomeren und mittels Gefriertrocknung von Lösemittelresten befreit. Eine Übersicht über alle hergestellten Polymerchargen findet sich inklusiver aller analytischer Daten in Abschnitt 6.4.11.

Die relativen Molekulargewichtsverteilungen wurden mit Hilfe der GPC, unter Verwendung von Poly(styrol)-Standards bestimmt. Trotz stets gewissenhaft

---

durchgeführten Polymerisationen unter äquivalenten Bedingungen, variieren sowohl Molekulargewichte, als auch Polydispersitätsindices stark (siehe hierzu analytischen Daten in Abschnitt 6.4.11.). Zum einen liegt dies darin begründet, dass aufgrund der sehr schnell verlaufenden Polymerisation eine augenblickliche Initiierung der Monomere, welche für eine enge und konstante Molekulargewichtsverteilung notwendig ist, nur schwer zu realisieren ist. Innerhalb weniger Sekunden ist das gesamte Reaktionsgemisch vergelt, sodass eine homogene Durchmischung nicht mehr gegeben ist und es zu unkontrollierten Abbrüchen kommt. Zum Anderem wirkt sich die fehlende Durchmischung auch auf die Wärmeabfuhr der exothermen Reaktion aus. Diese findet nur unzureichend statt, was teilweise dazu führt, dass das Lösungsmittel zu sieden beginnt. Neben der Inhomogenität der Molekulargewichtsverteilungen fallen auch die Größenordnungen dieser Werte auf. Sie sind im Allgemeinen viel zu groß, teilweise über dem *Molecular Weight Cutoff* (MWC) der verwendeten Säule ( $>10^7$  g/mol für PS). Bei ideal verlaufender Polymerisation wäre beispielsweise für poly-5 ein Molekulargewicht von  $7.7 \cdot 10^5$  g/mol zu erwarten. Zwar werden einige Polymerchargen von poly-5 gefunden die im  $10^5$  g/mol-Bereich liegen, jedoch sind ebenso einige Chargen vorhanden, welche über dem MWC-Wert der verwendeten Säule liegen und somit Molekulargewichte aufweisen, die zwei Größenordnungen über dem theoretischen Wert liegen. Dieser Sachverhalt ist repräsentativ für alle hergestellten Polymere und zeigt die Unzulänglichkeit der verwendeten – aber in der Literatur üblichen – PS-Kalibrierung auf, jedoch natürlich auch die Unzulänglichkeit der Polymerisationsmethode. Die Trennung auf der Säule geschieht aufgrund der Größe der hydrodynamischen Volumina der Polymere. Dass das knäulartige PS nur bedingt mit den eher stäbchenförmig anzunehmenden helikal-chiralen Poly(acetylenen) zu vergleichen ist, ist einfach nachvollziehbar.

Zur chiroptischen Analyse der Polymere wurden CD-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt. Hierzu wurden verdünnte Lösungen in Chloroform vermessen. Das Lösungsmittel wurde vor allem in Hinblick auf die später folgenden NMR-Messungen gewählt, da die meisten LLC-Proben in  $\text{CDCl}_3$  angesetzt wurden. In den CD-Spektren (siehe Abbildung 4.7) ist der Cotton-Effekt bei  $\lambda \approx 365$  nm nach YASHIMA ET AL. dem  $\pi$ - $\pi^*$ -Übergang des konjugierten Polyen-Rückgrats zuzuordnen und somit von höchster Relevanz zur Deutung des Spektrums.<sup>[152]</sup> Zunächst fällt auf, dass jedes der Polymere

in der Reihe **PPA-L-Ala**, **PPA-L-Abs**, **PPA-L-Val** und **PPA-L-fLeu** einen entsprechenden Cotton-Effekt zeigt und somit eine helikale Struktur des Polyen-Rückgrats angenommen werden kann. Zur Bestimmung der Gangrichtung des Rückgrats kann eine Korrelation zum literaturbekannten Polymer **PPA-L-Ala** herangezogen werden. Im Jahre 2006 erschienen zwei Artikel von YASHIMA ET AL., in denen davon berichtet wurde, wie mit Hilfe hochaufgelöster AFM-Bilder eine entsprechende Bestimmung der Gangselektivität vorgenommen werden konnte.<sup>[195-196]</sup> Ihnen zu Folge wird ein positiver Cotton-Effekt (@~365 nm) durch eine rechtshändig konfigurierte Helix hervorgerufen. Dieser Sachverhalt trifft für drei der unten abgebildeten Spektren für alle Messtemperaturen zu (Abbildung 4.7A, C und D), sodass für diese drei Polymere eine rechtsgängige helikale Konformation in Chloroform bestimmt werden kann. Konsequenterweise zeigten CD-Spektren der enantiomeren,<sup>[197]</sup> D-Valin basierten Polymere **PPA-D-Val** auch spiegelbildliche Cotton-Effekte (siehe Abschnitt 6.4.11).

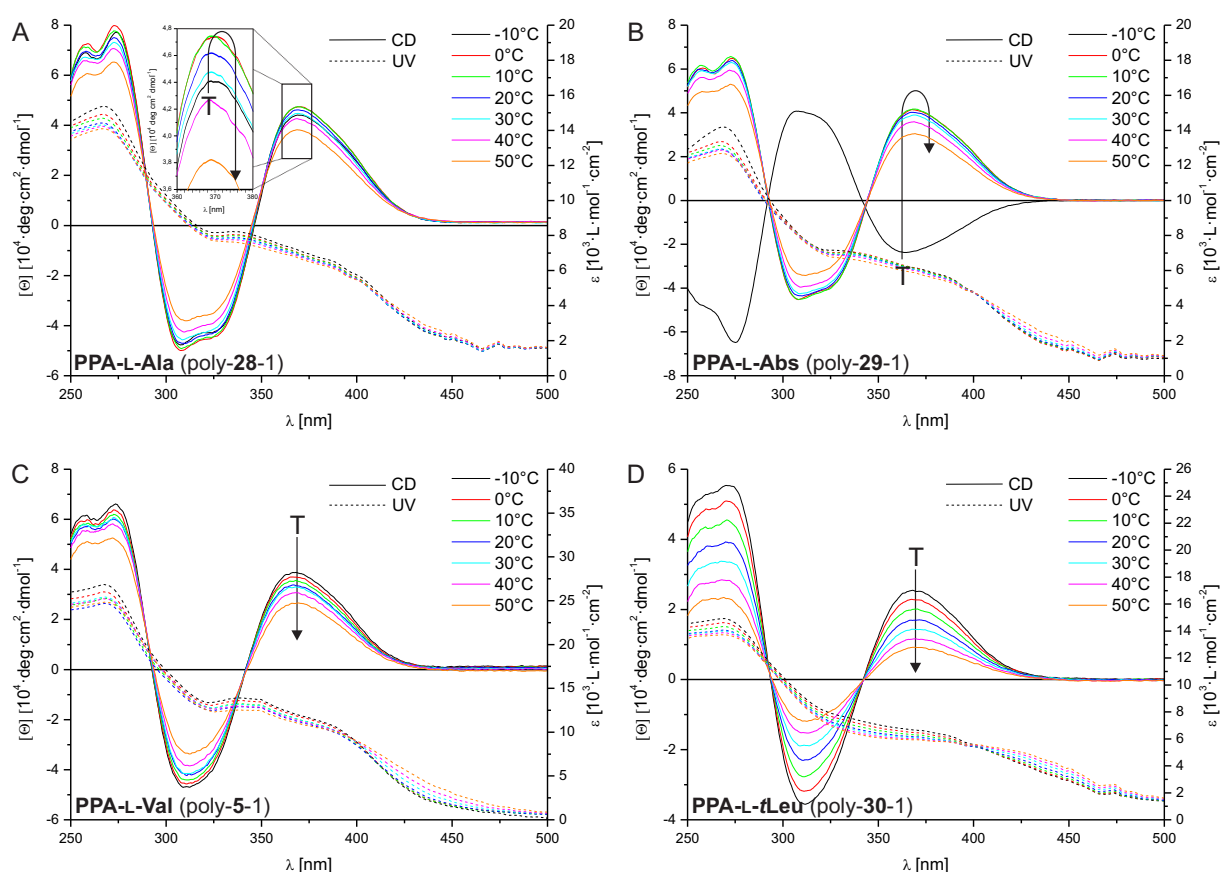


Abbildung 4.7 Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren in Chloroform von A) **PPA-L-Ala**; B) **PPA-L-Abs**; C) **PPA-L-Val**; D) **PPA-L-fLeu**. Die Richtung des eingezeichneten Pfeils zeigt ansteigende Temperatur an. (Genaue Bedingungen der einzelnen Messungen sind Abschnitt 6.1 und Abschnitt 6.4.11 zu entnehmen.)

Interessanterweise weist das CD-Spektrum von **PPA-L-Abs** eine Anomalie auf. In diesem Fall ist die Helixgängigkeit nicht temperaturunabhängig, sondern invertiert zwischen  $-10^{\circ}\text{C}$  und  $0^{\circ}\text{C}$  (siehe hierzu auch Abbildung 4.9). Im Falle von **PPA-L-Phe** ist sogar die linksgängige Helix über den gesamten Temperaturbereich präsent (siehe Abbildung 4.8). Der selbe Sachverhalt ist 2006 von TANG ET AL. sogar für das, zum **PPA-L-Val** konstitutionell ähnliche Polymer des entsprechenden L-Leucin-octylesters beschrieben worden.<sup>[198]</sup> Das zeigt, dass bei der Ableitung der Gangrichtung des helikalen Rückgrats aus der Absolutkonfiguration der verwendeten Aminosäure – selbst bei starker konstitutioneller Ähnlichkeit - Vorsicht geboten ist. Für die vorliegende Dissertation ist dies jedoch unerheblich, da, wie später zu sehen sein wird, nur wichtig ist, dass bei einem gegebenen Polymer die Gängigkeit durch Wechsel zum enantiomeren<sup>[197]</sup> Polymer invertiert werden kann. Dies ist wie für **PPA-L/D-Val** auch für **PPA-L/D-Phe** der Fall (siehe Abschnitt 6.4.11).

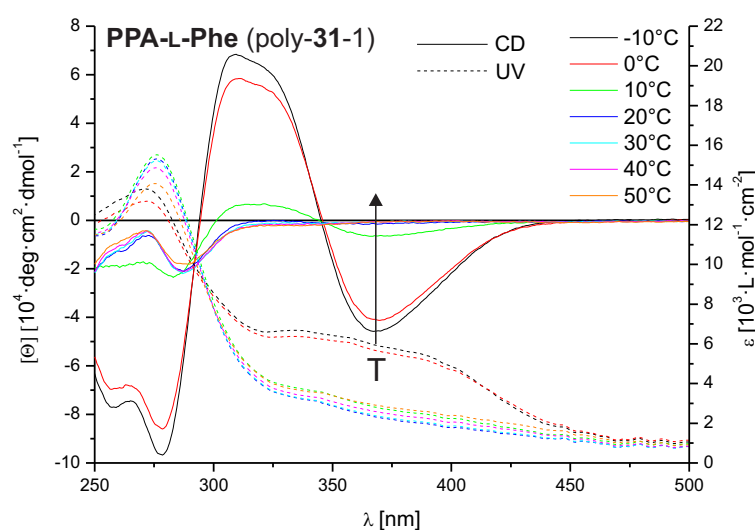


Abbildung 4.8 Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren von **PPA-L-Phe**. Richtung des eingezeichneten Pfeils zeigt ansteigende Temperatur an. (Genaue Bedingungen der Messung sind Abschnitt 6.1 und Abschnitte 6.4.11 zu entnehmen.)

Wie bereits aus der bisherigen Diskussion ersichtlich, können aus den CD-Untersuchungen Rückschlüsse über die Temperaturstabilität der Polymere abgeleitet werden. So zeigt sich für alle bislang erwähnten Polymere das typische Verhalten, dass mit steigender Temperatur mehr Helix-Umkehrpunkte entstehen, was einer fortschreitenden Teilracemisierung der Helix gleichkommt. Bei den Polymeren **PPA-L-Ala**, **PPA-L-Abs**, sowie **PPA-L-Val** ist dieser Effekt im untersuchten Temperaturbereich nicht ausreichend stark, um für eine vollständige Auslöschung des

Cotton-Effekts zu sorgen. Im Falle von **PPA-L-*f*Leu** wirkt sich dieser Effekt jedoch signifikant aus. Während für **PPA-L-Ala** der Cotton-Effekt von -10°C auf +50°C nur um 14% des ursprünglichen Wertes sinkt, sind es im Falle von **PPA-L-Abs** 26% und bei **PPA-L-Val** 32%. Im selben Temperaturbereich wird für **PPA-L-*f*Leu** jedoch bereits eine Abnahme des Cotton-Effekts um 64% beobachtet. Am drastischsten ist der Temperatur-Effekt im Falle des Polymers **PPA-L-Phe**. In diesem Fall fällt der Cotton-Effekt bereits bei 20°C auf einen vernachlässigbar geringen Wert ab, sodass ab dieser Temperatur von einem totalen Verlust der helikalen Integrität ausgegangen werden muss. Abbildung 4.9 verdeutlicht die eben besprochenen Sachverhalte nochmals in einem Balkendiagramm.

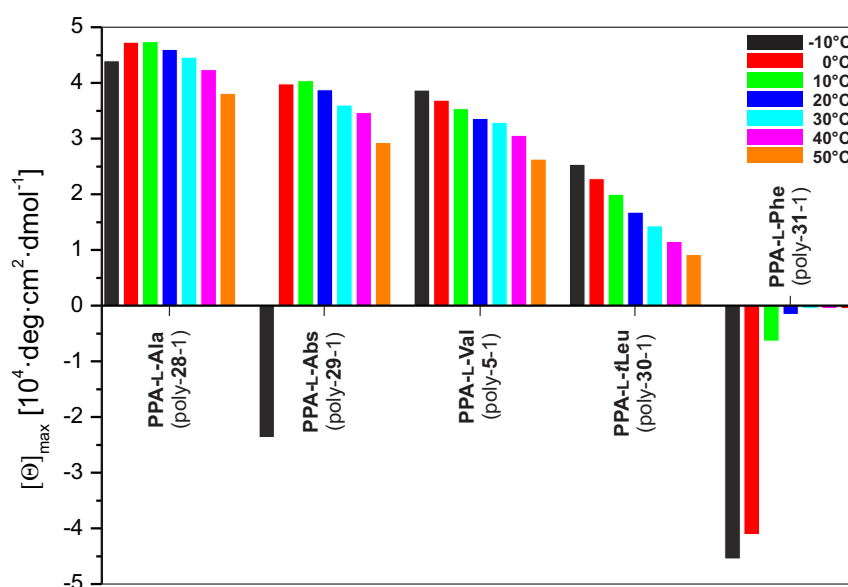


Abbildung 4.9 Cotton-Effekte der oben behandelten Polymere poly-28 – poly-29, sowie poly-30 bei  $\lambda \approx 365$  nm in Abhängigkeit von der Temperatur.

Wird der Gang des Cotton-Effekts mit der Temperatur im Detail betrachtet und nicht nur durch Vergleich von Anfangswert (-10°C) zu Endwert (50°C), so fällt auch bei **PPA-L-Ala** eine Anomalie auf (vgl. Abbildung 4.7A). In diesem Fall ist, anders als bei **PPA-L-Abs**, kein Wechsel in der Helixgängigkeit zu beobachten, jedoch ist der temperaturabhängige Abfall des Cotton-Effektes nicht monoton. So steigt die Magnitude zunächst an und erst ab 10°C beginnt die Abnahme. Eine Deutung dieser Beobachtung kann an dieser Stelle nur mutmaßlich geschehen. Es ist wahrscheinlich, dass der relative Verlauf des temperaturabhängigen Cotton-Effekts dem von **PPA-L-Abs** gleicht, aber um eine Temperaturdifferenz ins Kältere verschoben



stattfindet und, dass eine weitere Absenkung der Temperatur eine Inversion der Helix zur Folge hätte. Natürlich können auch andere Effekte eine Rolle spielen und beispielsweise ein Wechsel zwischen verschiedenen Überstrukturen, wie sie in Kapitel 2.4.2.1 beschrieben werden für den Effekt verantwortlich sein.

Verhältnismäßig schwach ist der Cotton-Effekt bei **PPA-L-*t*Leu** ausgeprägt. Da die erzielte Molekulargewichtsverteilung unauffällig ist (siehe hierzu Abschnitt 6.4.11), liegt die Vermutung nahe, dass die helikale Uniformität signifikant geringer ist als im Falle der anderen Polymere. Es ist vorstellbar, dass die sperrigen *t*Bu-Gruppen eine Rotation um die konformationsrelevanten Bindungen verhindern und das System damit nicht in seiner thermodynamisch günstigsten Form vorliegt. In Analogie zu anderen Polymerklassen – beispielsweise den Poly(guanidinen)<sup>[199]</sup> – welche durch *annealing* aus ihrer kinetisch kontrollierten Rückgratkonformation in einen höheren Ordnungszustand (thermodynamisch kontrollierte Rückgratkonformation) überführt werden können, wurde auch bei **PPA-L-*t*Leu** versucht die helikale Uniformität des Rückgrats zu maximieren (mehrstündiges Erhitzen (80°C) des Polymers in einer toluolischen Lösung). Dieser Versuch schlug jedoch fehl. Ein im Anschluss aufgenommenes CD-Spektrum (Abbildung 4.10) zeigt einen vollständigen Verlust jeglicher helikaler Integrität. Vor allem im interessanten Bereich bei  $\lambda \approx 365$  nm ist nur noch ein Rauschen um den Nullwert zu beobachten. Dieses Experiment beweist jedoch, dass der Cotton-Effekt maßgeblich durch die Helix erzeugt wird und nicht auf die stereogenen Zentren der Aminosäure-basierten Seitengruppen zurückzuführen ist.

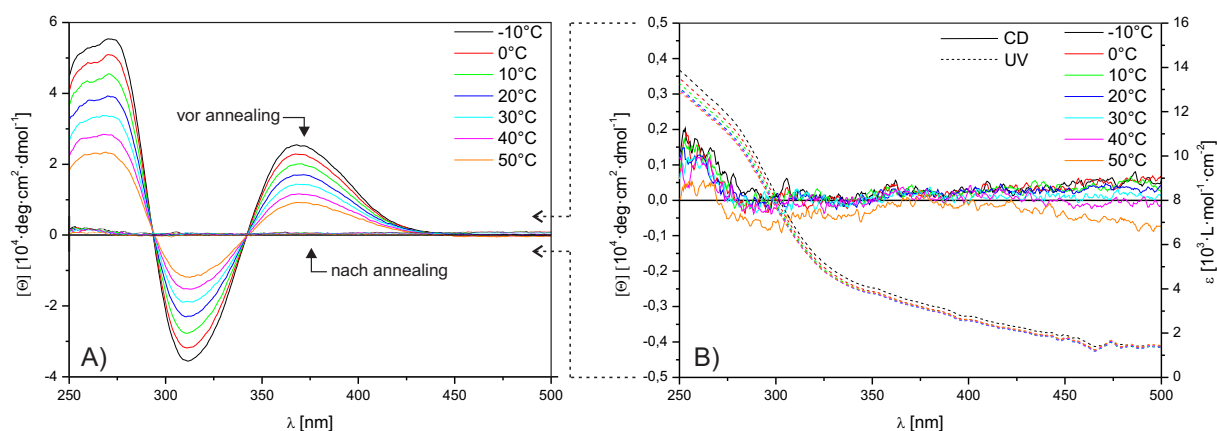


Abbildung 4.10 Temperaturabhängige CD-Spektren in Chloroform von **PPA-L-*t*Leu**. A) Superposition der CD-Spektren vor und nach dem *annealing*. B) Spreizung der CD- und UV-Vis-Spektren nach dem *annealing*.

Es ist sehr wahrscheinlich, dass das Verschwinden des Cotton-Effektes auf die, in Kapitel 2.4.2.1 besprochenen, thermischen Abbaureaktionen zurückzuführen ist. Vor allem durch den Vergleich der Molekulargewichtsverteilungen vor und nach dem *annealing*-Prozess wird die Annahme einer Abbaureaktion gestützt. So hat sich sowohl das zahlenmittlere, als auch das gewichtsmittlere Molekulargewicht um mehr als eine Zehnerpotenz verringert. Dass bereits niedrigere Temperaturen einen negativen Einfluss auf die helikale Uniformität ausüben, zeigt der Einfluss einer Temperaturhysterese während einer CD-Messung (siehe Abbildung 4.11).

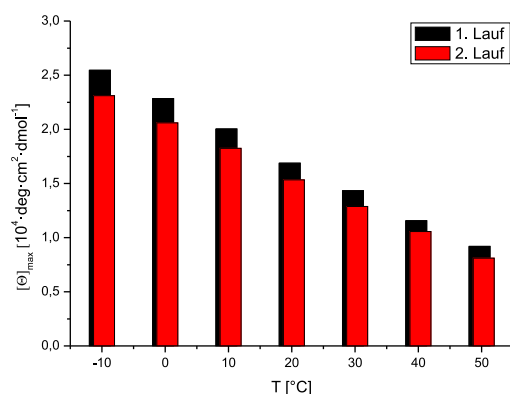


Abbildung 4.11 Auswirkungen einer Temperaturhysterese auf den Cotton-Effekt von **PPA-L-tLeu** bei  $\lambda \approx 365$  nm.

Hierbei wurde ein erster Lauf (schwarze Balken) von -10°C auf 50°C durchgeführt und die Lösung im direkten Anschluss erneut auf -10°C abgekühlt. Vor jeder Messung wurde das System für fünf Minuten bei der gegebenen Temperatur equilibriert. Der zweite Messlauf (Rote Balken) zeigte nun jeweils einen schwächeren Cotton-Effekt, verglichen zum Ergebnis der ersten Messung bei derselben Temperatur. Obgleich der Effekt signifikant ist, ist er nicht annähernd so drastisch wie im Falle des *annealing*-Versuchs. Entsprechend verhalten sich auch die anderen untersuchten Polymere (siehe Abbildung 4.12). Es zeigt sich in allen Fällen eine vergleichbare Abnahme des Cotton-Effekts zwischen erster und zweiter Messung. Es ist anzunehmen, dass dieser Effekt von der Dauer des Temperatureinflusses abhängt und wahrscheinlich höhere Temperaturen das Polymer stärker belasten, als es bei niedrigen Temperaturen der Fall ist. Dieser Einfluss wurde jedoch nicht gesondert untersucht. Ebenso wurde nicht geprüft ob durch mehrmalige Akkumulation der Temperaturhysterese eine vollständige Auslöschung des Cotton-Effekts stattfindet, oder das System einen Sättigungsbereich erreicht.

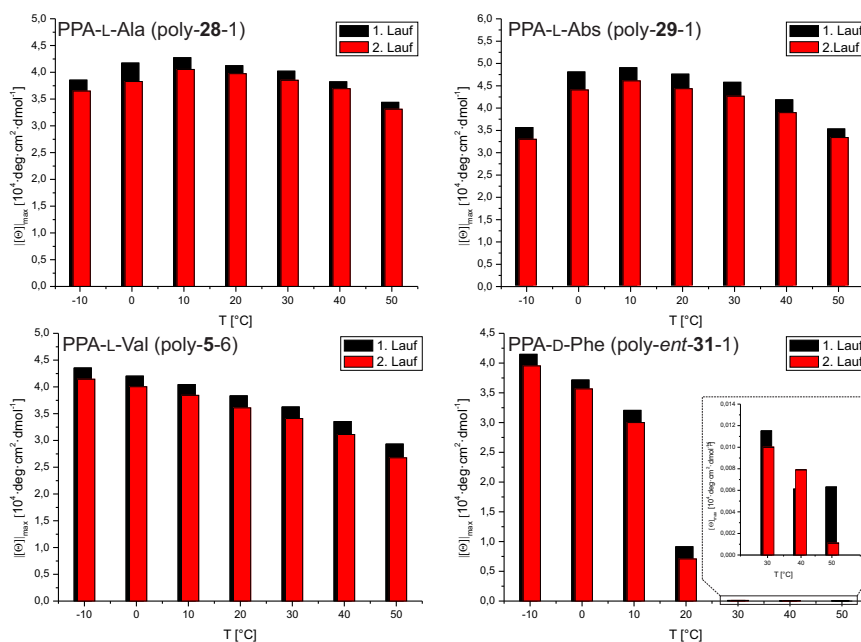
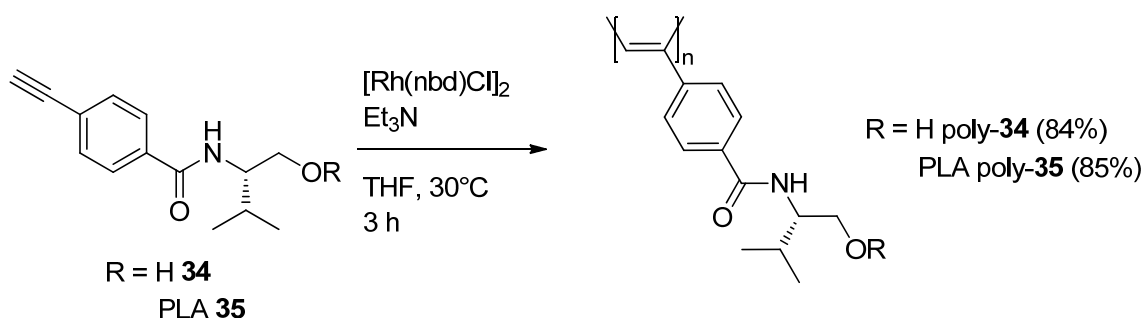


Abbildung 4.12 Auswirkungen einer Temperaturhysterese auf den Cotton-Effekt der angegebenen Polymere bei  $\lambda \approx 365$  nm.

Die Polymerisationen des Anthracen-basierten Monomers **32** und des Trityl-substituierten Monomers **33** wurden analog dem oben beschriebenen Prozedere durchgeführt (siehe Abbildung 4.1). Die Polymerisate erwiesen sich jedoch als unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln, sodass sie weder weiter untersucht werden konnten, noch für eine spätere Anwendung in Frage kamen. Anders im Falle der von Valinol abgeleiteten Monomere **34** und **35** (Schema 4.19). Ihre Polymerisation gelang in guter Ausbeute und die erhaltenen Polymerisate wiesen Löslichkeit in verschiedenen Lösungsmitteln auf, darunter auch DMSO.



Schema 4.19 Polymerisation der Monomere **34** und **35**.

Die Motivation den C-terminalen Aminosäuresubstituenten zu variieren war, wie in Abschnitt 4.1.1.3 beschrieben, das Lösungsverhalten signifikant gegenüber dem Decyl-substituierten **PPA-L-Val** zu verändern. Aus diesem Grund wurden mit diesen

beiden Polymeren breite Lösungsmittel-Tests durchgeführt. Neben der bereits angesprochenen Löslichkeit von poly-35 in DMSO, waren auch andere Lösungsmittel in der Lage das Polymer zu lösen (Abbildung 4.13).

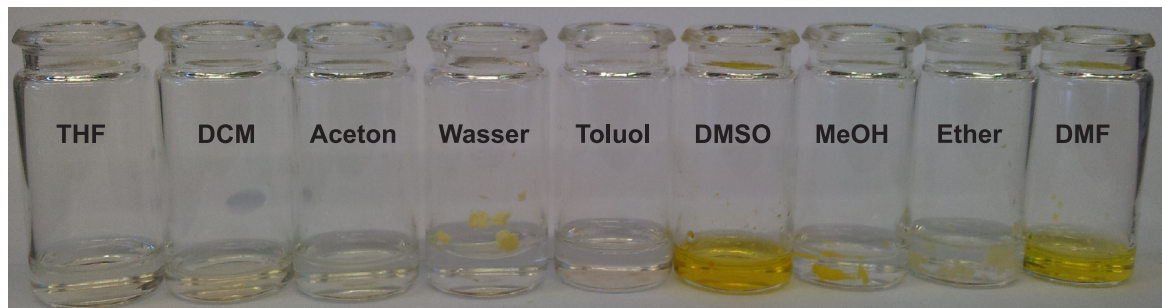


Abbildung 4.13 Löslichkeitsversuche zu poly-35 in verschiedenen Lösungsmitteln.

Hierzu zählen neben den auf der Abbildung gezeigten Lösungsmitteln THF, DCM, Aceton, Toluol, DMSO und DMF ebenso Chloroform und Benzol. In Wasser, Methanol und Ether hingegen bestand keine Löslichkeit. Interessanterweise sind nur die Lösungen in DMSO und DMF gelb gefärbt, während alle anderen Lösungen farblos sind. Da Lösungen von PLA normalerweise farblos sind, ist es sehr wahrscheinlich, dass die gelbe Färbung auf das poly(acetylenische) Rückgrat zurück zuführen ist, zumal alle anderen hergestellten Poly(acetylene) ebenso gelb gefärbte Lösungen bilden. Die Färbung muss ihren Ursprung in der Rückgratkonformation haben und es ist wahrscheinlich, dass im Falle von DMSO ein höherer Grad an Helizität erreicht wird als im Falle der farblosen Lösungen in anderen Lösungsmitteln. Diese Vermutung wird durch den Vergleich der CD-Spektren in DMSO und Chloroform gestützt (siehe Abbildung 4.14).

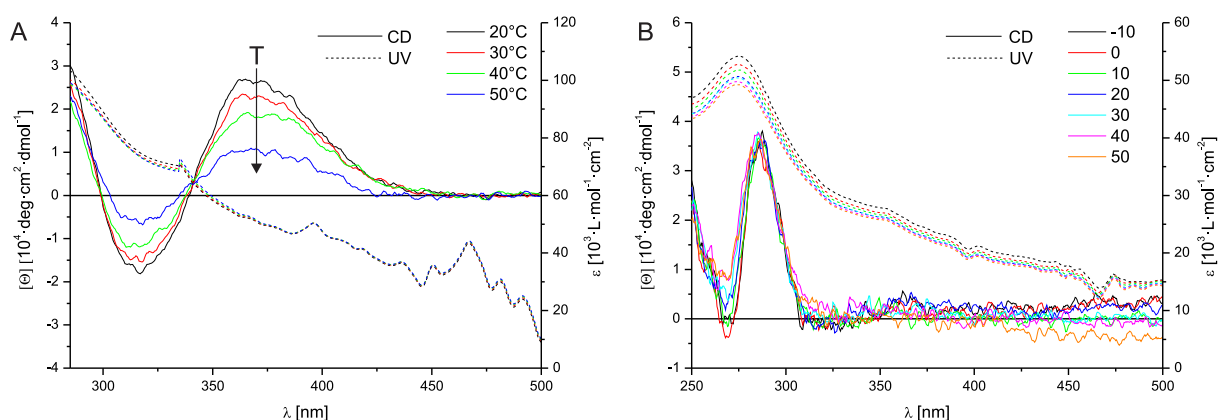


Abbildung 4.14 Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren von poly-35-2 in A) DMSO und B) Chloroform.

Während in DMSO deutlich ein Cotton-Effekt bei  $\lambda = 367$  nm zu erkennen ist, kann in Chloroform (die Lösung ist ebenfalls farblos) keine entsprechende Bande detektiert werden. Diese Beobachtung deckt sich mit einer Veröffentlichung über ein ähnliches System aus der Literatur.<sup>[192]</sup> Das von ZHANG ET AL. untersuchte Polymer wies jedoch im Gegensatz zu poly-**35** kein Chiralitätszentrum im nicht-lactidischen Teil der Seitenkette auf. Das zeigt, welchen großen Einfluss die Konformation des lactidischen Teils auf die Konformation des Dien-Rückgrats hat. Obgleich sich das Chiralitätszentrum des nicht-lactidischen Teils sehr viel näher zum Rückgrat befindet und der Einfluss desselben am Beispiel der bereits weiter oben besprochenen Polymere deutlich wurde, überwiegt im Falle von poly-**35** der Einfluss des weiter entfernten Lactid-Teils.

Poly-**34** (Schema 4.19) ist mit Ausnahme von DMSO und MeOH in allen anderen Lösungsmitteln unlöslich. Aus diesem Grund musste das Aufarbeitungsprotokoll abgeändert werden. Da eine Fällung in Methanol nun nicht mehr möglich war, wurde stattdessen eine methanolische Lösung des Polymers in PE eingetropft. Das gefällte Polymer wurde dann anstelle von Benzol, aus DMSO lyophilisiert.

Das temperaturabhängige CD-Spektrum von poly-**34** ist in Abbildung 4.15 gezeigt. Es zeigt rein qualitativ eine große Ähnlichkeit zu CD-Spektren des Valin-basierten, aber Decyl-substituierten Polymers **PPA-L-Val** in Chloroform. Der Betrag des Cotton-Effekts bei  $\lambda = 372.5$  nm ist jedoch im Allgemeinen nur etwa halb so groß wie die entsprechenden Werte für poly-**5**.

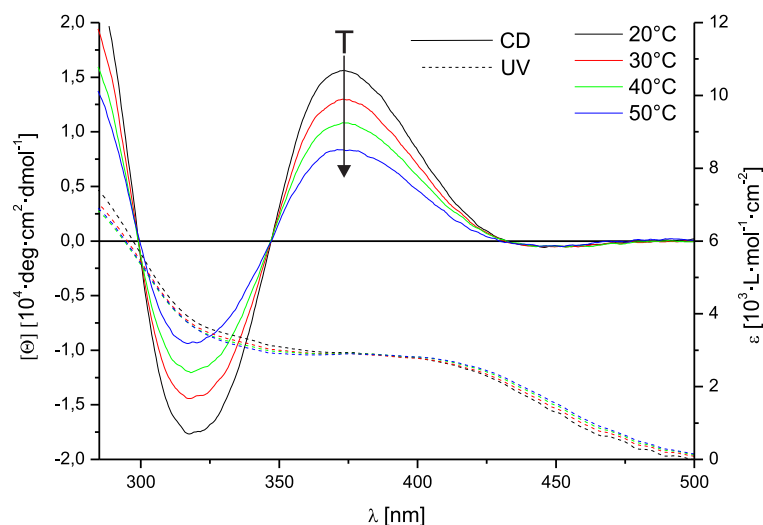
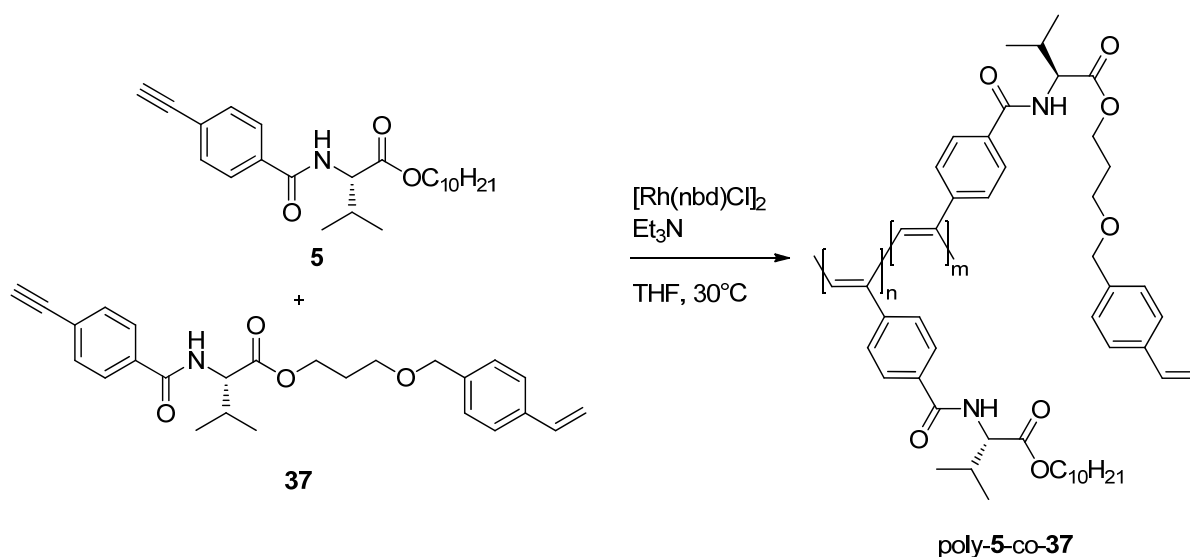


Abbildung 4.15 Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren von poly-**34** in DMSO.

Die Bestimmung der Molekulargewichtsverteilung erfolgte aus DMF (0.5 w-% LiCl als Additiv). Es zeigt sich, dass beide Polymere poly-**34** und poly-**35** vergleichbare Molekulargewichtsbereiche wie die, im vorherigen Abschnitt besprochenen Polymere, aufweisen (im  $10^5$  g/mol-Bereich, für genaue Werte siehe Abschnitt 6.4.11). Dies ist vor allem im Falle von poly-**35** nicht zu erwarten gewesen. Das Molekulargewicht des Monomeren, dass NMR-spektroskopisch sehr genau bestimmt werden konnte (vgl. Abschnitt 4.1.1.3) beträgt bereits 4175 g/mol, sodass bei ideal verlaufender Polymerisation ein theoretisches Molekulargewicht von  $8.35 \cdot 10^6$  g/mol zu erwarten ist. Dass aber auch in diesem Fall eine PS-Kalibrierung nur bedingt verlässliche Ergebnisse liefern kann, ist einleuchtend.

Die Polymerisation des zur Quervernetzung funktionalisierten Monomers **37** erfolgte in Hinblick auf geplante Gelsynthesen in verschiedenen copolymeren Zusammensetzungen mit dem strukturell verwandten Monomer **5** (Schema 4.20). Da die Copolymere später als Makroquervernetzer fungieren sollten, ist der Grad der Vernetzung neben der Konzentration des verwendeten Polymers auch über dessen copolymerie Zusammensetzung variierbar.



Schema 4.20 Copolymerisationen der Monomere **5** und **37**.

Gemäß oben abgebildeten Schema 4.20 wurden die in Tabelle 4.1 aufgelisteten Feed-Zusammensetzungen nach bewährter Methode polymerisiert. Es zeigte sich hierbei, dass erst ab einer Feed-Zusammensetzung von  $n/m = 5:1$  das gesamte Polymerisat in THF löslich ist.

Tabelle 4.1

Übersicht über die Feed-Zusammensetzung der hergestellten Copolymerisate von **5** und **37**.

poly-5- co-37-#	n	m	Löslichkeit (THF)
1	1	1	-
2	2	1	-
3	4	1	-/+
4	5	1	+
5	6	1	+
6	8	1	+
7	10	1	+
8	10	1	+

- Schlecht; -/+ Mäßig; + Gut

Bei einem höheren Anteil an styrylsubstituiertem Monomer **37** sind größere Anteile des erhaltenen Polymerisats unlöslich und ab einer Zusammensetzung von  $n/m = 2:1$  ist kein löslicher Anteil mehr enthalten. Konsequenterweise ist das Homopolymer von Monomer **37** auch unlöslich in THF. Die Löslichkeitsprobleme sind sehr wahrscheinlich auf thermisch induzierte Vergelungen zurückzuführen. Die bereits angesprochenen Temperaturerhöhungen infolge der exotherm verlaufenen Polymerisationen der Acetylen-Gruppen können ausreichen, um die Styrol-Gruppen zur Polymerisation zu initiieren. Dafür sprechen auch die erhalten GP-Chromatogramme der löslichen Polymere (Abbildung 4.16).

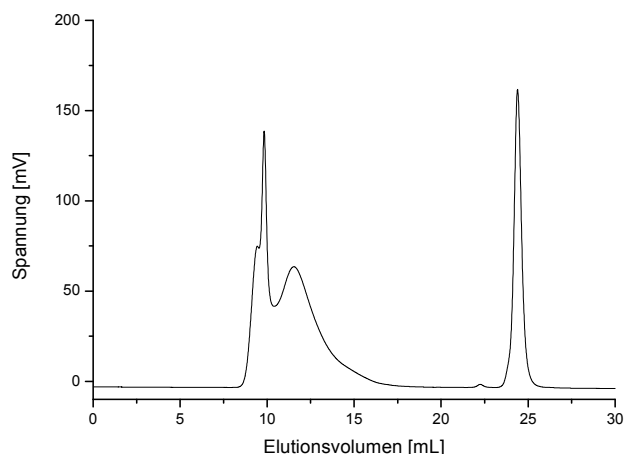


Abbildung 4.16 GP-Chromatogramm (THF) von poly-5-co-37-8.

Es zeigt sich für poly-5-co-37-8, welches einen Quervernetzter-Anteil (mol-%) von 9% aufweist, eine bimodale Verteilung. Dies kann daran liegen, dass Anteile des erhalten Polymerisats bereits vernetzt wurden. Der Grad der Vernetzung scheint jedoch so gering zu sein, dass eine Löslichkeit trotzdem noch gegeben ist, während bei

höheren Anteilen die Löslichkeit immer weiter sinkt. Aufgrund fehlender analytischer Möglichkeiten, die tatsächliche Copolymer- Zusammensetzung zu bestimmen, wurde zum einen die Feed-Zusammensetzung mit der copolymeren Zusammensetzung gleichgesetzt und zum anderen die Bildung eines statistischen Copolymers angenommen. Beide Annahmen sind wahrscheinlich, da sich die unmittelbare Nachbarschaft der polymerisierbaren Acetylen-Gruppe für beide Monomere gleicht. CD-spektroskopisch wurde der Einfluss des quervernetzbaaren Comonomers **37** untersucht (Abbildung 4.17).

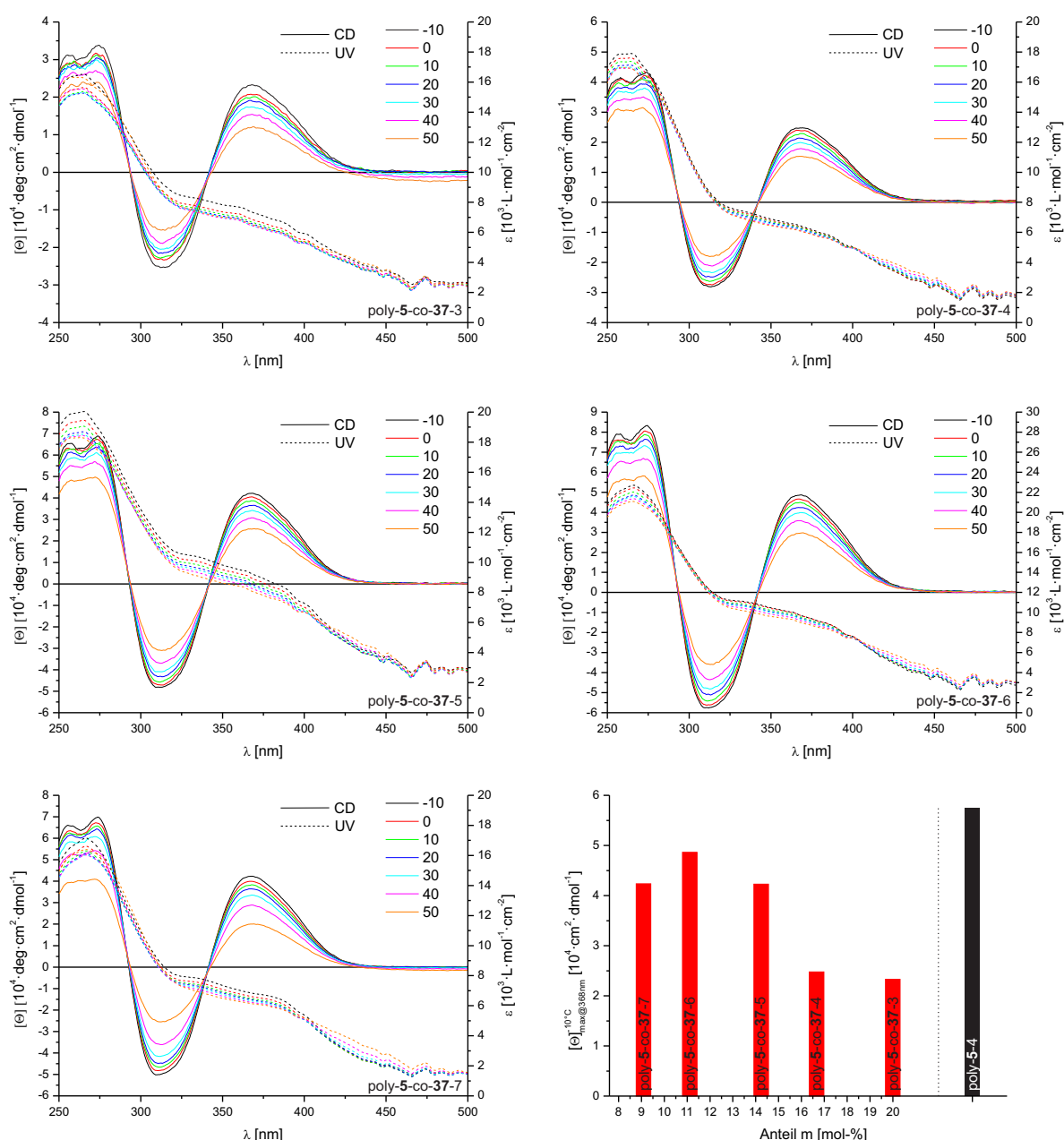


Abbildung 4.17 Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren (THF) der Copolymere poly-5-co-37-3 – 7. Unten rechts: Magnitude des Cotton-Effekts bei  $\lambda = 368$  nm und  $-10^\circ\text{C}$  in Abhängigkeit des comonomeren Anteils  $m$  von **37**.



In Hinblick auf die geplante Vergelung der Copolymere, die in THF durchgeführt werden sollte, wurden auch die CD-spektroskopischen Untersuchungen in ebendiesem Lösungsmittel durchgeführt. Es scheint tendenziell mit zunehmendem Anteil des Comonomers **37** der Betrag des Cotton-Effekts abzunehmen. Zur besseren Vergleichbarkeit mit dem Homopolymer zeigt Abbildung 4.18 ein CD-Spektrum von poly-*ent*-5-1 in THF. Zunächst fällt auf, dass bis auf die, durch die spiegelbildliche Konfiguration des verwendeten Monomers *ent*-5 hervorgerufene, invertierte Helix, das CD-Spektrum in THF dem in Chloroform qualitativ gleicht. Außerdem scheint der Einbau des Comonomers, bis auf die bereits erwähnte Abnahme des Cotton-Effekts, keinen Einfluss auf die Konformation des helikalen Rückgrats zu haben. Die Temperaturabhängigkeit verbleibt auch weitestgehend unverändert.

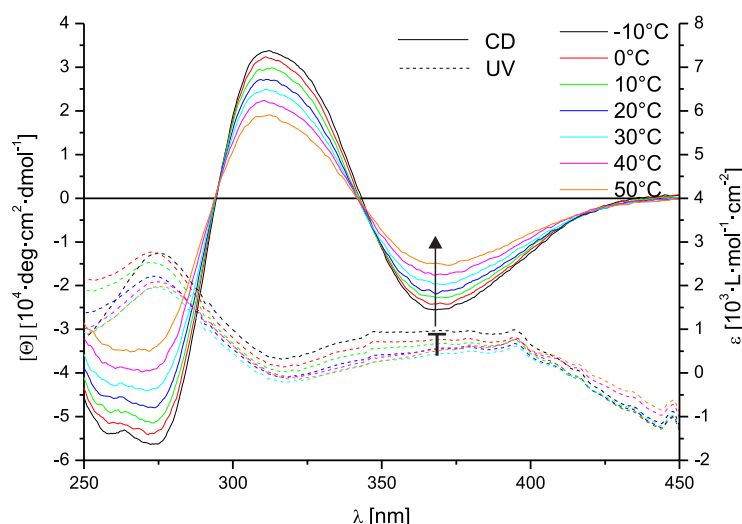


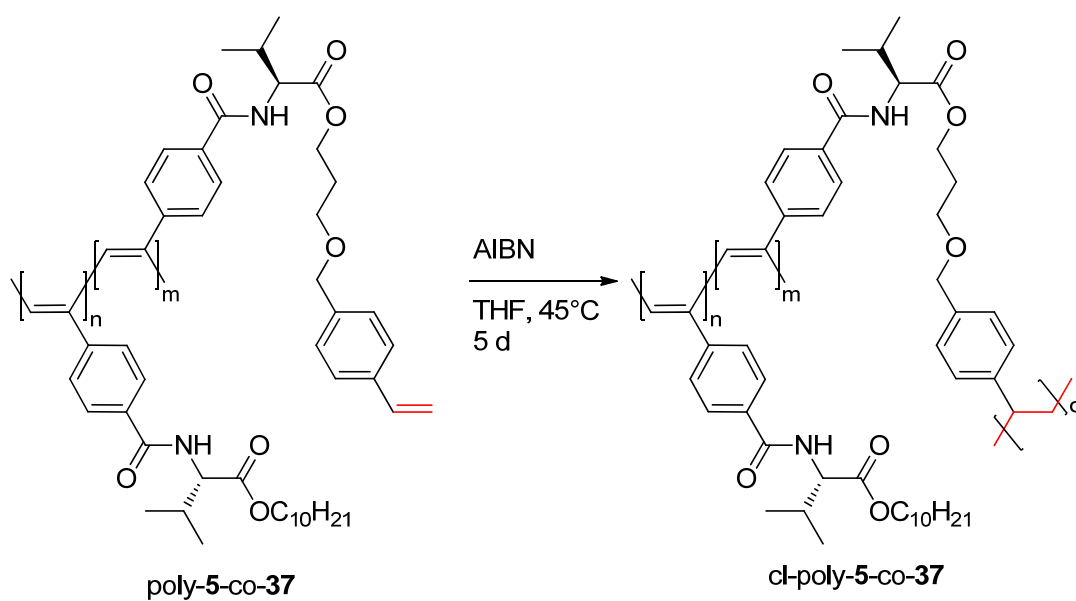
Abbildung 4.18 Temperaturabhängige CD- und UV/Vis-Spektren von poly-*ent*-5-1 in THF.

Aufgrund der angesprochenen polymodalen Molmassenverteilung konnten keine sinnvollen Angaben zu den Molekulargewichten getroffen werden.

Die gezielte Quervernetzung der Polymere erfolgte, wie bereits angesprochen, in THF-Lösung. Die Initiierung der vernetzenden, radikalischen Umsetzung der Styrol-Einheiten erfolgte hierbei thermisch mithilfe von AIBN (Schema 4.21).

Eine wichtige Rahmenbedingung ist hierbei immer die zylindrische Form der Gele, da diese für die angestrebte NMR-Anwendung in ein NMR-Röhrchen eingebracht werden müssen. Die Reaktionen wurden daher in silylierten Glasröhrchen durchgeführt. Als Kompromiss zwischen helikaler Uniformität und Vernetzungsgeschwindigkeit wurde die Reaktionstemperatur auf 45°C eingestellt. Nach fünf Tagen machte sich die

erfolgreiche Vernetzung in Folge der Volumenkontraktion beim Vergelen durch Bildung eines Meniskus bemerkbar, welcher die Phasengrenze Gel/THF kennzeichnet. Der Durchmesser der Röhren wurde variiert, da die aus der Reaktion entstehenden isotrop gequollenen Gele zunächst getrocknet werden müssen und sich dabei der Durchmesser verringert.



Schema 4.21 Quervernetzende radikalische Polymerisation der Styrol-Einheiten in poly-5-co-37.

Die Trocknung erfolgte schrittweise. Zunächst wurden die Gele für 24 Stunden in THF eingelegt um unvernetzte Teile herauszulösen. Anschließend wurden die Polymerstäbe in ein Gemisch aus THF und Methanol eingelegt, wobei ein Gradient in 25%-Schritten (Methanol-Zunahme) pro Tag eingestellt wurde. Im letzten Schritt wurden die Gele in Methanol eingelegt und nach 12 Stunden nochmals an der Luft getrocknet. Tabelle 4.2 zeigt eine Übersicht der hergestellten Gele. Zunächst wurde festgestellt, dass der Durchmesser der zur Synthese verwendeten Glasröhren nicht mehr als 6 mm betragen sollte. Anderenfalls fällt der getrocknete Polymerstab mit einem Durchmesser an, der größer als 5 mm ist und somit den Durchmesser eines NMR-Röhrchens übersteigt (Tabelleneintrag 1 und 2). Im Folgenden wurden daher alle weiteren Vernetzungen in 6 mm Röhren durchgeführt. Das aus 14.4 w-%-iger Lösung erhaltene Gel (Tabelleneintrag 3) wurde in ein NMR-Röhrchen eingebracht und mit Chloroform versetzt. Innerhalb von zehn Minuten konnte bereits ein deutliches Aufquellen des Gels beobachtet werden. Jedoch zeigten sich sehr schnell Risse im Material. Daher wurde als nächstes, in der Hoffnung stabilere Gele zu

generieren, zum einen die Konzentration der Reaktionslösung und zum anderen der Quervernetzungsgrad erhöht (Tabelleneinträge 4 -9). Unabhängig von der Komposition der Gele kam es jedoch immer zu einem Reißen der Gele, sodass diese nicht weiter untersucht werden konnten.

Tabelle 4.2 Übersicht der durchgeführten Vergelungen und zugehörige experimentelle Rahmenbedingungen.

#	poly-5-co-37-#[ <sup>[a]</sup>	c <sup>[b]</sup> [w-%]	d <sub>1</sub> <sup>[c]</sup> [mm]	d <sub>2</sub> <sup>[d]</sup> [mm]
1	7	16.0	10	10>d <sub>2</sub> >5
2	7	14.4	8	8>d <sub>2</sub> >5
3	7	14.4	6	2<d <sub>2</sub> <5
4	6	24.9	6	2<d <sub>2</sub> <5
5	5	25.6	6	2<d <sub>2</sub> <5
6	4	27.8	6	2<d <sub>2</sub> <5
7	6	18.0	6	2<d <sub>2</sub> <5
8	5	17.6	6	2<d <sub>2</sub> <5
9	4	20.1	6	2<d <sub>2</sub> <5

[a] Siehe Tabelle 4.1 [b] Konzentration der Syntheselösung des Polymers poly-5-co-37-# in THF. [c] Durchmesser des verwendeten Syntheseröhrchens. [d] Durchmesser des getrockneten Gelstabs.

Ein Strategiewechsel zur Synthese stabilerer Gele führte auf das in der eigenen Diplomarbeit bereits mit Poly(guanidinen) erprobte Konzept des kovalenten Einbettens der Poly(acetylene) in eine PS-Matrix.<sup>[66]</sup> Da zu dem Zweck Lösungen des Copolymers in Styrol **72** angesetzt und vernetzt werden mussten, wurde zunächst CD-spektroskopisch untersucht wie die Rückgrat-Konformation des Polymers in ebendiesem Lösungsmittel vorliegt. Die zugehörigen temperaturabhängigen CD-Spektren sind in Abbildung 4.19 gezeigt. Unglücklicherweise lässt sich bereits ab einer Temperatur von 20°C ein drastischer Abfall des Cotton-Effekts beobachten. Im Hinblick auf die Vernetzung, die bei 45°C durchgeführt werden sollte, ist es fraglich, ob die Helizität in das Gel übertragen werden kann oder dort erhalten bleibt. Auf einer sinnvollen Zeitskala ist eine Vernetzung bei niedrigeren Temperaturen jedoch nicht durchführbar. Neben diesem Befund fällt bei Analyse des CD-Spektrums auch auf, dass der Cotton-Effekt negativ ist und somit eine im Vergleich zu Chloroform invertierte Helix vorliegt. Entsprechende Befunde sind bereits von Nils Meyer dokumentiert worden, der diesen Effekt bei Messungen in Toluol feststellte, welches in Polarität Styrol ähnelt.<sup>[116]</sup>

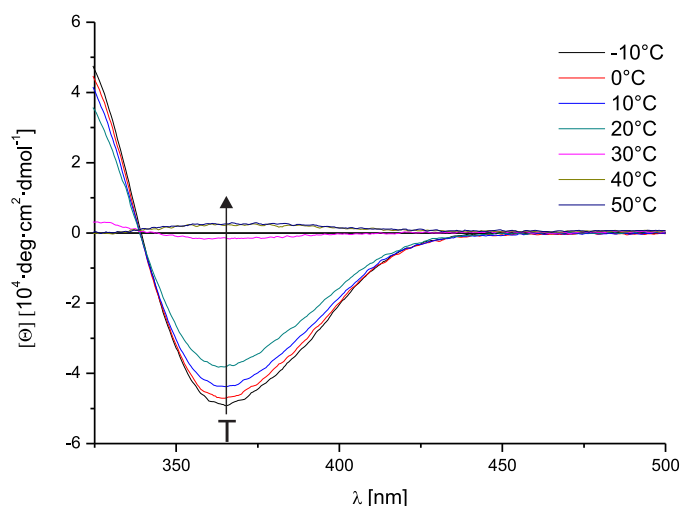
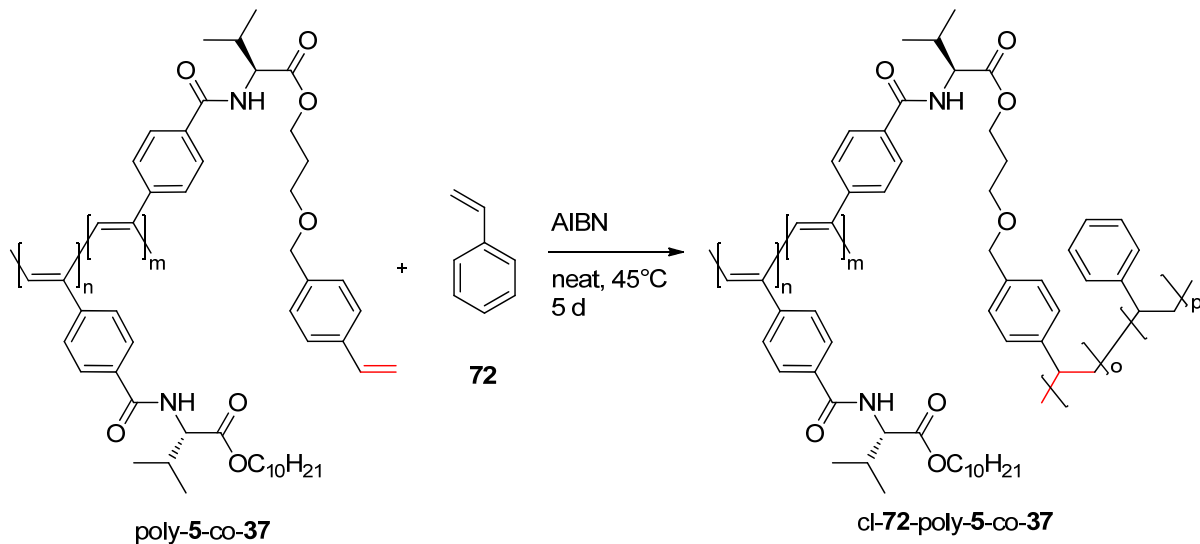


Abbildung 4.19 Temperaturabhängige CD-Spektren von poly-5-co-37-8 in Styrol.

Trotz des Ergebnisses der temperaturabhängigen CD-Messung wurden radikalische Quervernetzungsreaktionen der Copolymere in Styrol bei 45°C durchgeführt. Dazu wurden Lösungen der Polymere in Styrol **72** hergestellt und wie oben beschrieben in silylierten Glasröhrchen zur Vernetzung gebracht. Als Radikalstarter fungierte wieder AIBN (Schema 4.22).



Schema 4.22 Vernetzung von poly-5-co-37 mit Styrol **72**.

Da es sich in diesem Fall um eine Bulk-Polymerisation handelt, wurde der Durchmesser des Röhrchens auf 4 mm festgelegt. Nach fünftägiger Reaktionsdauer wurden die Röhrchen aufgebrochen und die entstandenen gelben Polymerstäbe entnommen. Die Quellbarkeit und vor allem die Stabilität der Polymer-Stäbchen wurden in THF und Chloroform getestet. Es darf vorweg genommen werden, dass die

---

hergestellten Gele sich als stabil erwiesen und eine Quellbarkeit in beiden Lösungsmitteln zeigten. Detaillierte Beschreibungen folgen in Kapitel 4.2.2, in dem die Orientierungseigenschaften der Gele behandelt werden.

---

## 4.2 NMR-Teil

Der NMR-Teil ist in zwei Abschnitte untergliedert: der Untersuchung der Orientierungseigenschaften der LLC-Phasen und einem Teil, der die Untersuchungen zu den hergestellten Gelen beinhalten. Alle anisotropen Proben in diesen Abschnitten sind nach dem Schema poly-XX-Y-ZZ benannt, wobei XX dem polymerisierten Monomer, YY der Polymercharge (siehe hierzu Abschnitt 6.4.11) und ZZ der Probe entspricht. Tabelle 6.5 listet die Zusammensetzung aller Proben auf.

### 4.2.1 LLC-Phasen

Alle hergestellten Polymere, die sich als löslich erwiesen und nicht zur Herstellung von Gelen verwendet wurden, wurden in Hinblick auf ihre Eignung als Alignment-Medium untersucht. Da das Valin-basierte Polymer **PPA-L-Val** (poly-5) als Leitstruktur dient, sollen zuerst die Orientierungseigenschaften der LLC-Phasen dieses Polymers beschrieben werden. Darauf folgend werden die Orientierungseigenschaften der anderen, unter Variation der Aminosäure hergestellten Poly(acetylene) im Einzelnen beschrieben. Schlussendlich sollen alle Polymere miteinander verglichen werden. Außerdem werden in einem weiteren Unterkapitel Studien zur Kompatibilität der LLC-Phasen gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen im Analyten vorgestellt.

#### 4.2.1.1 PPA-L-Val

Zur Untersuchung der Orientierungseigenschaften der LLC-Phasen von **PPA-L-Val** wurde zunächst die kritische Konzentration  $c_{\text{krit}}$  in Chloroform ermittelt. Hierzu wurden Proben angefertigt und, ausgehend von einem rein anisotropen Zustand, eine sukzessive Verdünnung bis zu dem Punkt vorgenommen, an dem das erste Mal eine Koexistenz von isotropen und anisotropen Signal im  $^2\text{H}$ -NMR zu sehen war. Dieses Vorgehen wurde anhand vier verschiedener Polymer-Chargen durchgeführt. Alle ermittelten Werte bewegen sich im Konzentrationsbereich

zwischen 13.5 % und 15.0 % (w/w) (Tabelle 4.3). Es kann keinerlei Korrelation zum zahlenmittleren Molekulargewicht  $M_n$  oder Molarer Elliptizität  $[\Theta]$  beobachtet werden, sodass die Streuung der kritischen Konzentration andere Gründe haben muss.

Tabelle 4.3 Kritische Konzentration  $c_{\text{krit}}$  verschiedener Chargen von **PPA-L-Val** (poly-5) und zugehörige analytische Daten.

poly-	$M_n^{[a]}$ [ $10^5 \cdot \text{g/mol}$ ]	$[\Theta]_{368 \text{ nm}}^{30^\circ \text{C}}^{[b]}$ [ $10^4 \cdot \text{deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}$ ]	$c_{\text{krit}}$ [% (w/w)]
5-6 <sup>[c]</sup>	MWC <sup>[g]</sup>	4.28	13.6
5-7 <sup>[d]</sup>	6.56	4.22	14.1
ent-5-3 <sup>[e]</sup>	3.24	-4.18	14.1
ent-5-4 <sup>[f]</sup>	1.46	-4.31	14.7

[a] Zahlenmittleres Molekulargewicht. [b] Molare Elliptizität bei circa 368 nm und 30°C. [c] Poly-5-6-1 [d] Poly-5-7-2 [e] Poly-ent-5-3-3 [f] Poly-ent-5-4-4 [g] Molekulargewicht nicht bestimmbar, da hydrodynamisches Volumen über dem *Molecular Weight Cutoff* (MWC) der verwendeten Säule liegt.

Von Makromolekülen ist bekannt, dass diese sich aufgrund der magnetischen Suszeptibilität innerhalb eines Magnetfeldes ausrichten.<sup>[200-201]</sup> Diese Tatsache ist dafür verantwortlich, dass sich die Phasenmorphologie der LLC-Phase verändert, sobald sie in das  $B_0$ -Feld des NMR-Spektrometers eingebracht wird. Durch Messung der Quadrupolaufspaltung  $\Delta\nu_Q$  in Zeitintervallen von jeweils fünf Minuten (ausgehend vom Einbringen in das  $B_0$ -Feld) konnte dieser Vorgang beobachtet werden (siehe Abbildung 4.20).

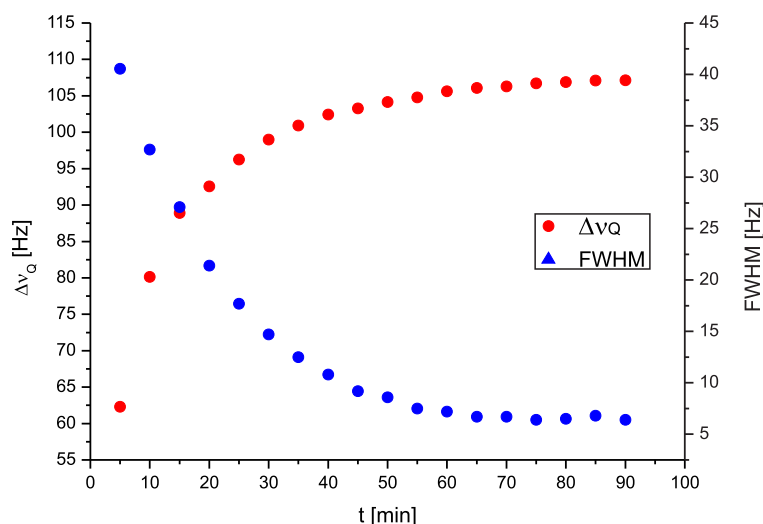


Abbildung 4.20 Quadrupolaufspaltung  $\Delta\nu_Q$  und zugehörige Halbwertsbreite FWHM (*Full Width at Half Maximum*) von  $\text{CDCl}_3$  als Funktion der Zeit in einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** (poly-5-5-5, 16.6% (w/w); 300 K).<sup>[202]</sup>

Es zeigt sich sowohl für die Quadrupolaufspaltung, als auch für die Halbwertsbreite FWHM (*Full Width at Half Maximum*) eine exponentielle Abhängigkeit, die einem Zeitgesetz erster Ordnung folgt. Eine Equilibrierung des Systems ist nach circa 45 Minuten erreicht, sodass nach dieser Zeitspanne keine signifikante Veränderung der quadrupolaren Kopplung mehr zu beobachten ist. Selbiges gilt für die Linienbreite, die zum selben Zeitpunkt einen Minimalwert erreicht.

Um nach der Equilibrierung die Homogenität der Probe zu untersuchen, wurde ein von ROBERTO GIL und BURKHARDT LUY entwickeltes, 2D- $^2\text{H}$ -imaging-Experiment durchgeführt.<sup>[203]</sup> Das Probenvolumen wird hierbei durch Anwendung von z-Gradienten quasi in Schnitte aufgeteilt und so, im Endeffekt, räumlich aufgelöst vermessen. So ist es möglich entlang der z-Richtung orts aufgelöst eine Quadrupolaufspaltung zu messen (Abbildung 4.21). Diese räumliche Auflösung besteht in konventionellen 1D-Experimenten nicht, da Inhomogenitäten im magnetischen Feld und innerhalb der Probe entlang der z-Richtung gemittelt werden.

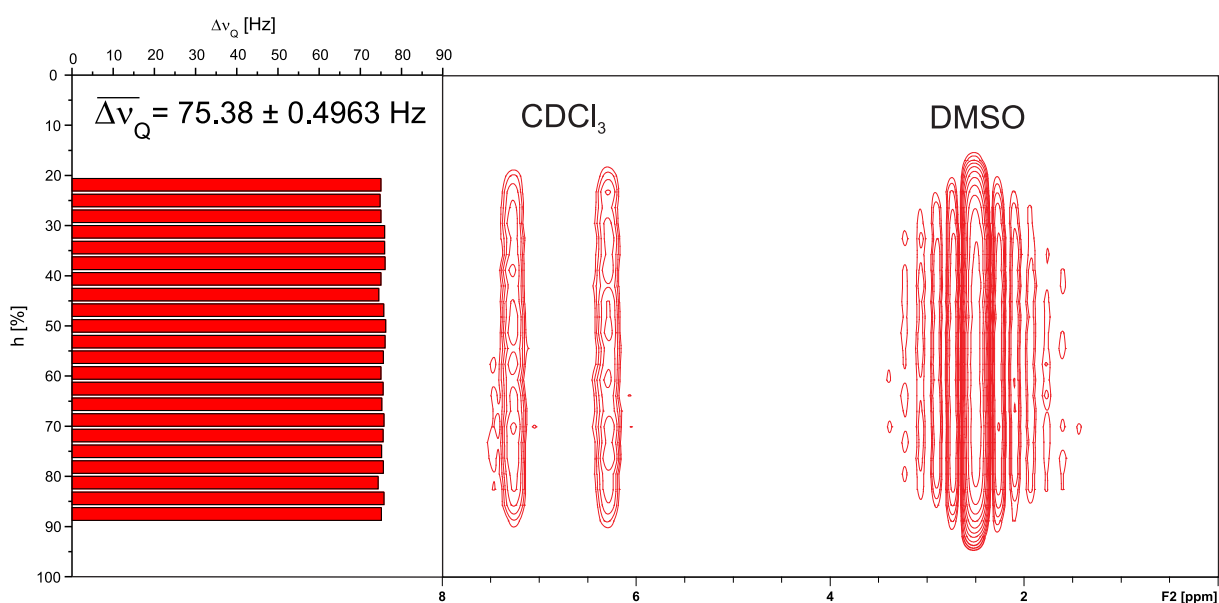


Abbildung 4.21 Rechts: 2D- $^2\text{H}$ -NMR-image einer LLC-Phase von **PPA-d-Val** in  $\text{CDCl}_3$  (poly-*ent*-5-3-6; 16.8% (w/w)) bei 300 K. Links: Ortsabhängige Quadrupolaufspaltung  $\Delta v_Q$ .<sup>[202]</sup>

Sehr dominant ist das  $^2\text{H}$ -Signal der DMSO-Kapillare zu erkennen, die allen LLC-Phasen als Lock-Standard zugegeben wird und auf die das Spektrum referenziert wurde ( $\delta_{\text{DMSO}} = 2.50 \text{ ppm}$ ). Daneben ist das  $^2\text{H}$ -Splitting des orientierten Chloroforms zu erkennen. Dabei wird, wie bei einer gut präparierten LLC-Phase zu erwarten, ein



hoher Grad an Homogenität deutlich. Dieser zunächst rein visuelle Eindruck bestätigt sich durch die als Balkendiagramm abgebildete Auftragung der ortsabhängigen Quadrupolaufspaltung. Es zeigte sich, dass entlang der z-Richtung die Quadrupolaufspaltung mit einer Genauigkeit von weniger als einem halben Hertz ermittelt werden kann ( $<1\%$  Abweichung über das gesamte Probenvolumen).

Eine temperaturabhängige Messung der Quadrupolaufspaltung beweist die thermische Skalierbarkeit der Orientierungsstärke (Abbildung 4.22). Hierzu wurde, ausgehend von 300 K, in Schritten zu jeweils 2 K auf 250 K abgekühlt und anschließend, von 251 K ausgehend, wieder in 2 K-Schritten erwärmt. Auf diese Weise wurde die Quadrupolaufspaltung von  $\text{CDCl}_3$  innerhalb eines Temperaturintervalls von 250 K und 316 K gemessen

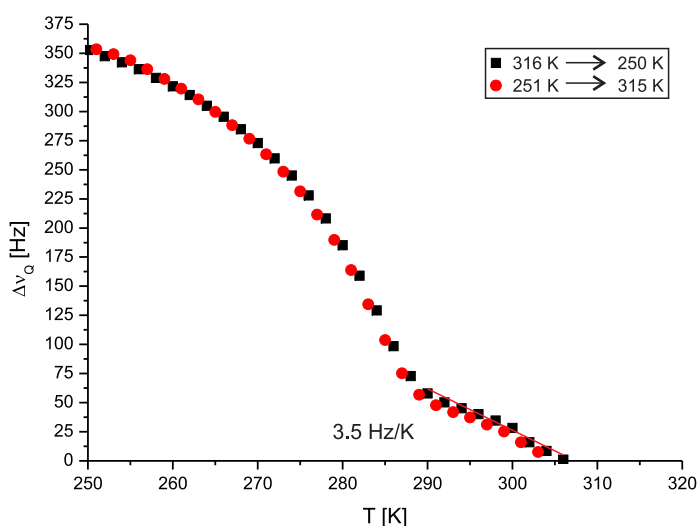


Abbildung 4.22 Temperaturabhängige Messung der Quadrupolaufspaltung von  $\text{CDCl}_3$  in einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** (poly-5-8-7, 14.6 % (w/w)).<sup>[202]</sup>

Die anfänglich circa 25 Hz ( $T = 300$  K) große Quadrupolaufspaltung lässt sich so durch Abkühlen auf 350 Hz ( $T = 250$  K) erhöhen. Andersherum fällt die Aufspaltung mit steigender Temperatur wieder ab. Ab 307 K ist nur noch ein isotropes  $\text{CDCl}_3$ -Signal detektierbar. Der Verlauf ist über den gesamten Temperaturbereich reversibel. Wie zu sehen ist, ist der Verlauf nur innerhalb eines kleinen Bereichs linear (289 K bis 316 K; 3.5 Hz/K). Davor steigt mit sinkender Temperatur die Quadrupolaufspaltung nicht linear an.

Hinsichtlich der Untersuchung der Orientierungseigenschaften und der Eignung von **PPA-L-Val** als Alignment-Medium zur Anwendung in der RDC-basierten

Strukturanalyse wurden die Enantiomere von Isopinocampheol (IPC **73**) als Test-Analyt untersucht (Abbildung 4.23). Die Wahl wurde im Hinblick auf die kommerzielle Verfügbarkeit beider enantiomeren Formen des Alkohols und der hohen Signaldispersion - und der damit verbundenen leichten Auswertbarkeit der Kopplungen - getroffen. Es ist eine ausreichende Anzahl an potentiellen RDCs vorhanden ( $n(^1D_{CH}) = 11$ ) und das Molekül ist ausreichend starr um ohne Probleme das Konzept des *Alignment-Tensors* anzuwenden. Außerdem sind weitere Studien literaturbekannt, in denen IPC als Test-Analyt verwendet wurde, sodass eine Vergleichbarkeit mit anderen Alignment-Medien möglich ist.<sup>[104, 189]</sup>

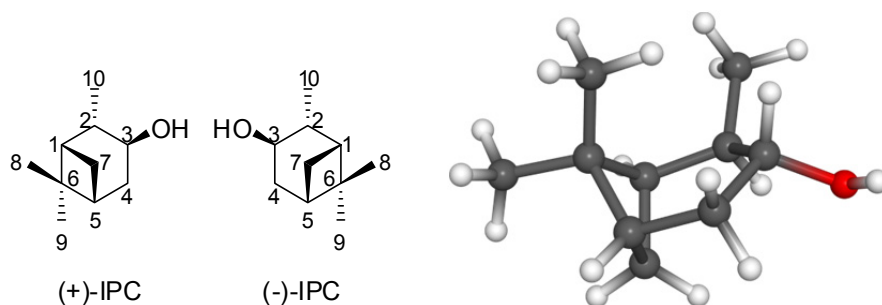


Abbildung 4.23 Strukturformeln und Atom-Nummerierung der Enantiomere von IPC **73**, sowie Strukturmodell des (-)-Enantiomers.

Da es nicht möglich ist, exakt identische Probenzusammensetzungen zu generieren – vor allem wenn sich die Polymer-Chargen nicht exakt gleichen - konnten die extrahierten Kopplungen nicht direkt bzw. nicht uneingeschränkt miteinander verglichen werden. Variiert die Quadrupolaufspaltung von Probe zu Probe, so gilt dies ebenfalls für die Kopplungen des Analyten. Daher wurden die Messungen im Folgenden nicht nur anhand der Kopplungen miteinander verglichen oder eine Skalierung der Kopplungen mit dem Verhältnis der Quadrupolaufspaltung vorgenommen, sondern anstelle dessen die, über einer modifizierten Version des Programmes hotFCHT, berechneten Tensoren. Dies kann mithilfe des **GCB**-Wertes (*generalized cosine  $\beta$* ) geschehen, welcher nach Gleichung ( 36 ) mithilfe des normalisierten Skalarprodukts zwischen den berechneten *Alignment-Tensoren*  $A_i$  berechnet werden kann.

$$\mathbf{GCB} = \cos\beta = \frac{\langle \mathbf{A}^{(1)} | \mathbf{A}^{(2)} \rangle}{|\mathbf{A}^{(1)}| |\mathbf{A}^{(2)}|} \quad (36)$$

$$\text{mit } \langle \mathbf{A}^{(1)} | \mathbf{A}^{(2)} \rangle = \sum_{ij} A_{ij}^{(1)} A_{ij}^{(2)} \quad \text{und} \quad |\mathbf{A}| = \sqrt{\langle \mathbf{A} | \mathbf{A} \rangle} = \sqrt{\sum_{ij} A_{ij}^2}$$

Demnach gilt, dass ein **GCB**-Wert nahe Eins für Kollinearität der Tensoren steht (also eine hohe Ähnlichkeit der Orientierung) und ein **GCB**-Werte nahe Null für Orthogonalität der Tensoren (also einen hohen Grad an Verschiedenheit). Auf diese Weise kann nicht nur die Reproduzierbarkeit der Messungen beurteilt werden, sondern auch durch heterochirale<sup>[204]</sup> Tensorenvergleiche das enantiodifferenzierende Vermögen quantifiziert werden. Je kleiner der **GCB**, desto stärker die Enantiodifferenzierung. Des Weiteren kann anhand des **GCBs** die Orthogonalität zu anderen Alignment-Medien beurteilt werden.

Um eine statistische Signifikanz zu erreichen, wurden beide Enantiomere des IPCs in mehreren Probenpräparationen unterschiedlicher Polymer-Chargen vermessen. Wie Abbildung 4.24A zu entnehmen ist, sind die hierbei erhalten Spektren qualitativ hochwertig.

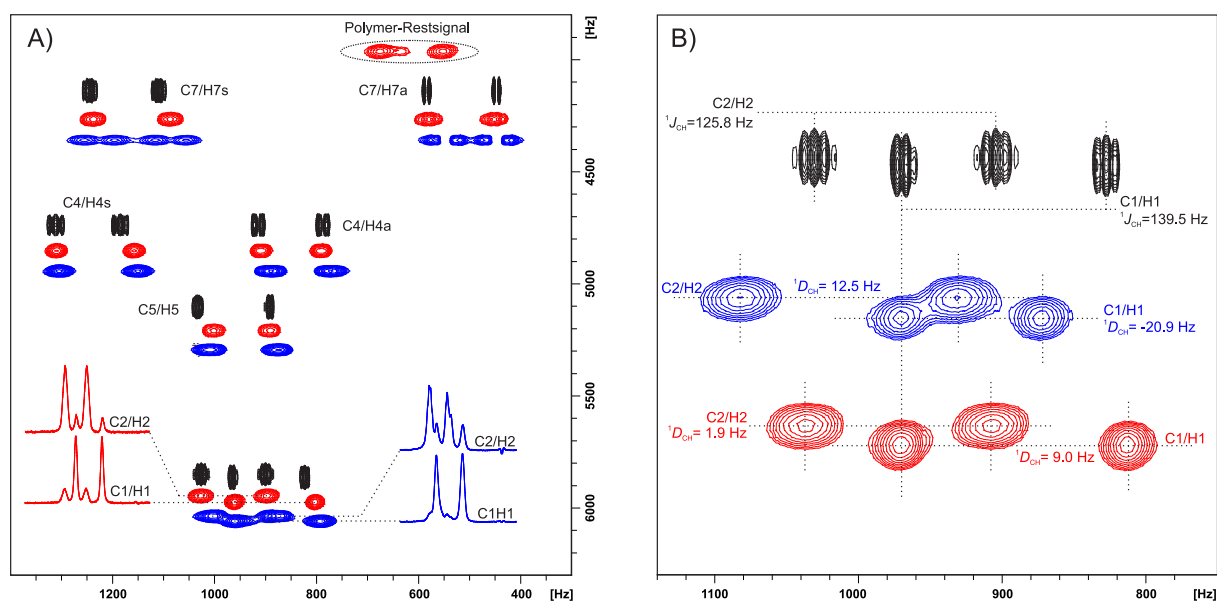


Abbildung 4.24 Ausschnitte aus 500 MHz  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC Spektren (300 K). A) Superposition von (+)-IPC in isotroper Lösung (schwarz), (+)-IPC in einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** (rot, poly-5-1-8; 18.4 % (w/w),  $\Delta\nu_Q = 67$  Hz) und (+)-IPC in einer LLC-Phase von **HMW-PBLG** (blau, **HMW-PBLG**-9, 8.1 % (w/w),  $\Delta\nu_Q = 214$  Hz). Eingezeichnet sind außerdem jeweils zwei Spuren. B) Superposition von (+)-IPC in isotroper Lösung (schwarz), (+)-IPC in einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** (rot, poly-5-1-8; 18.4 % (w/w),  $\Delta\nu_Q = 67$  Hz) und (-)-IPC in einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** (blau, poly-5-1-9; 19.5 % (w/w),  $\Delta\nu_Q = 68$  Hz).<sup>[202]</sup>

Im Vergleich mit dem etablierten **HMW-PBLG** zeigen sich die Vorzüge vor allem in der Linienbreite, die sich – abgesehen vom Verlust der Auflösung der H-H-Kopplung – im Bereich der isotropen Signale bewegt. Die dadurch gegebene gute Auswertbarkeit ist beispielsweise an den eng beieinander liegenden Kopplungen

C1/H1 und C2/H2 zu sehen. Die Signaldispersion und Linienbreite in der  $^{13}\text{C}$ -Dimension ist ausreichend gut, um die Kopplungen sauber aus den entsprechenden 2D-Spuren auslesen zu können. Abbildung 4.24B zeigt eine Superposition der HSQC-Spektren der Enantiomere von IPC in **PPA-L-Val**. Es sind starke Unterschiede in der Größe der RDCs vorhanden, die im Falle von C1/H1 sogar fast 30 Hz betragen. Beide Phasen weisen sehr ähnliche Quadrupolaufspaltungen auf, sodass die Kopplungen direkt miteinander verglichen werden können. Das untenstehende Balkendiagramm (Abbildung 4.25) zeigt nochmals alle  $^1D_{\text{CH}}$ -Kopplungen der Enantiomere gegenüber gestellt (isotrope Kopplungen sind Tabelle 7.1 zu entnehmen). Es sind für alle Kopplungen signifikante Unterschiede zu erkennen, teilweise mit einem Wechsel des Vorzeichens, sodass von einer ausgeprägten enantiodifferenzierenden Orientierung ausgegangen werden kann.

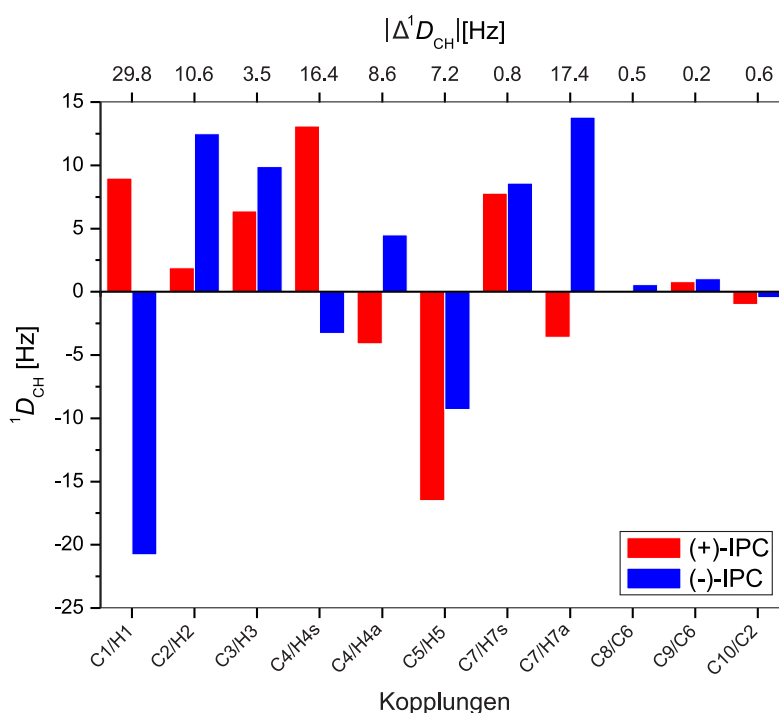


Abbildung 4.25 Balkendiagramm der Kopplungen von (+)-IPC (rot, poly-**5-1-8**; 18.4 % (w/w),  $\Delta\nu_Q = 67$  Hz) und (-)-IPC (blau, poly-**5-1-10**; 19.5 % (w/w),  $\Delta\nu_Q = 68$  Hz) in LLC-Phasen von **PPA-L-Val** bei 300 K. Die Differenz zwischen den Kopplungen ist an der oberen Skala angegeben.<sup>[202]</sup>

Um die Unterschiede zu quantifizieren, wurden mithilfe des Programms hotFCHT die entsprechenden *Alignment-Tensoren* für beide Enantiomere berechnet. Es wurden dazu sieben verschiedene Tensoren berechnet (vier Tensoren von (+)-IPC, drei Tensoren für (-)-IPC). Die zugehörigen Kopplungen können aus den Tabelle 7.2

bis Tabelle 7.8 im Abschnitt 7.1 entnommen werden. Aus den so berechneten Tensoren rechnet das Programm Kopplungen  $D_{\text{calc}}$  zurück, welche mit den experimentellen Kopplungen verglichen werden können, um die Güte des verwendeten Strukturmodells zu beurteilen. Die in Abbildung 4.26 gezeigte Korrelation zeigt für beide untersuchten Enantiomere eine exzellente Übereinstimmung von experimentellen und berechneten Daten, was die Güte des Verwendeten Strukturmodells und die Eignung von **PPA-L-Val** zur Strukturanalyse verdeutlicht.

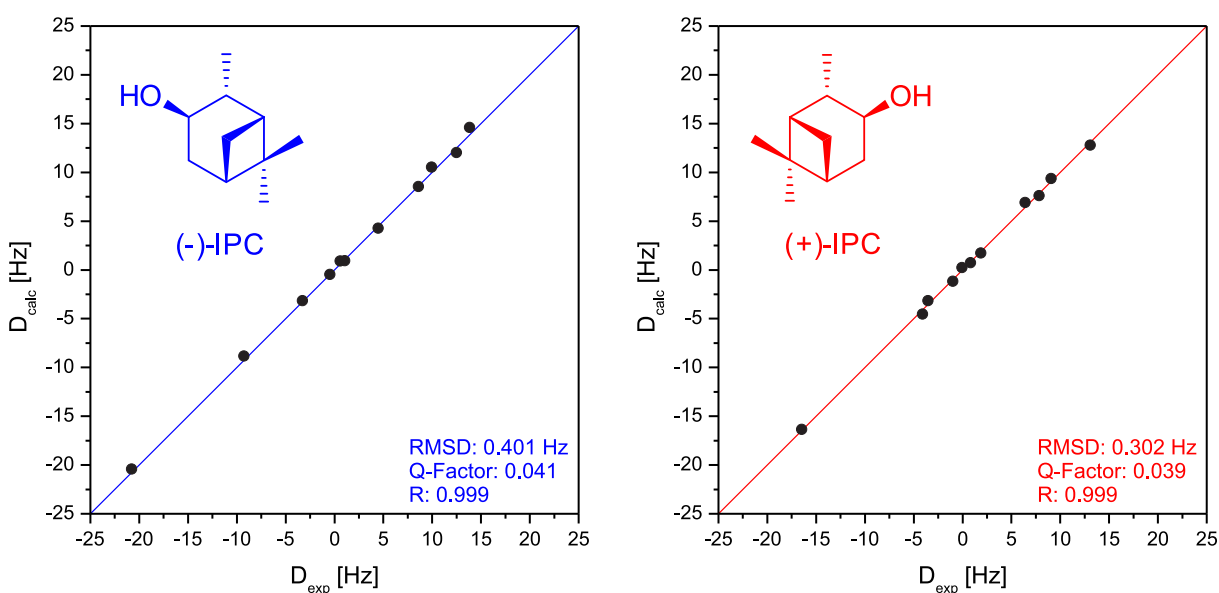


Abbildung 4.26 Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{\text{calc}}$  für die beiden Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von **PPA-L-Val**. Rechts: (+)-IPC (rot, poly-**5**-1-8; 18.4 % (w/w),  $\Delta\nu_Q = 67$  Hz). Links: (-)-IPC (blau, poly-**5**-1-9; 19.5 % (w/w),  $\Delta\nu_Q = 68$  Hz).<sup>[202]</sup>

Die Vergleiche der errechneten *Alignment-Tensoren* mittels **GCB**-Werten bestätigen die ausgezeichnete Eignung als Orientierungs-Medium. Abbildung 4.27 zeigt die gemittelten **GCB**-Werte aus verschiedenen Tensor-Vergleichen (die Einzelwerte sind Tabelle 7.101 zu entnehmen). Durch homochirale<sup>[204]</sup> Vergleiche (Abbildung 4.27A) ist es möglich die Reproduzierbarkeit der Messungen zu beurteilen. Mit einem **GCB** von 0.9877 ist diese ausgesprochen hoch. Entsprechend liefert der heterochirale<sup>[204]</sup> Vergleich ein Maß für die Enantiodiskriminierung der entsprechenden Enantiomere (Abbildung 4.27B). Mit einem Betrag von **GCB** = 0.0420 ist die Differenzierung der beiden Enantiomere nahe des maximal

Möglichen und quantifiziert somit den, bereits auf Basis der Kopplungsgrößen gewonnenen, visuellen Eindruck.

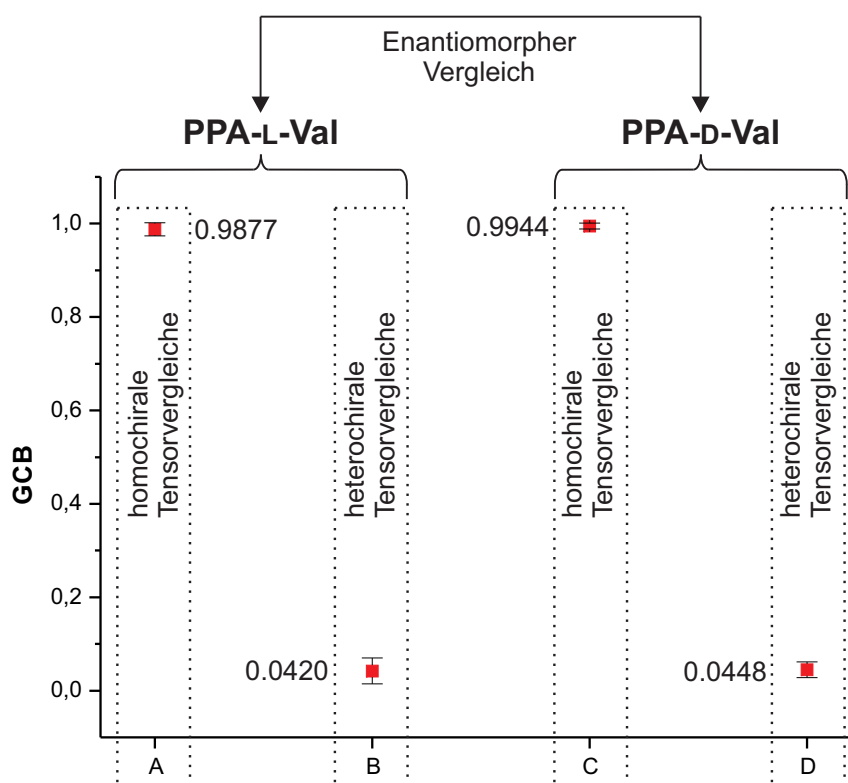


Abbildung 4.27 Gemittelte **GCB**-Werte für verschiedene Tensorenvergleiche. A) Homochirale Tensorenvergleiche in **PPA-L-Val**. B) Heterochirale Tensorenvergleiche in **PPA-L-Val**. C) Homochirale Tensorenvergleiche in **PPA-D-Val**. D) Heterochirale Tensorenvergleiche in **PPA-D-Val**.

Neben der Möglichkeit diastereomorphe Alignment-Medium/Analyt Kombination durch Variation des Analyten zu erzeugen, ist es genauso möglich eine entsprechende Situation durch Wechsel der Absolutkonfiguration des Alignment-Mediums zu generieren. Im konkreten Fall heißt das, dass durch Verwendung von **PPA-D-Val** identische Tensoren für die Orientierung von (-)-IPC erhalten werden müssen, wie im Falle der Verwendung von **PPA-L-Val** zur Orientierung von (+)-IPC. Werden die Tensoren zu den eben besprochenen Messungen miteinander verglichen, so wird dieses Gedankenexperiment mit einem **GCB**-Wert von 0,9944 im hohen Maße bestätigt (Abbildung 4.27C). Entsprechend muss ein Vergleich der Tensoren des Analyten, bei gegebener Absolutkonfiguration in **PPA-L-Val** und **PPA-D-Val** **GCB**-Werte liefern, die die zuvor ermittelten Enantiodifferenzierung reproduzieren. Der zugehörige Wert ist in diesem Fall **GCB** = 0,0448 und somit ebenfalls übereinstimmend (Abbildung 4.27D).

Dieses Experiment liefert den wichtigen Beweis für die Annahme, dass es durch den Wechsel der Absolutkonfiguration des Alignment-Mediums möglich ist, eine diastereomorphe Wechselwirkung mit dem Analyten zu erzeugen, die derjenigen auch quantitativ entspricht, die durch Inversion der Konfiguration des Analytens erzeugt wird. Dies ist nicht so selbstverständlich wie es zunächst erscheint, da **PPA-L-Val** und **PPA-D-Val** nur dann im strengen Sinne Enantiomere wären, wenn sie durch Spiegelung auseinander hervor gingen. Dies ist jedoch nicht der Fall, da die Polymerisation zu **PPA-L/D-Val** höchstens zufällig zu Polymeren führen würde, deren Spiegelbildrelationen identisch sind. Für Analyten, die nur in einer enantiomeren Form zugänglich sind bedeutet dies, dass indirekt die unterschiedlichen Tensoren der Enantiomere bestimmt werden können, was im Hinblick auf die begrenzte Anzahl an geeigneten Modell-Analyten für die vorliegende Dissertation von großem Nutzen ist. In Kapitel 4.2.4, in dem die Ergebnisse der Strukturanalysen einer größeren Bandbreite von Analyten vorgestellt werden, wird dieser Sachverhalt immer wieder ausgenutzt werden.

Weitere Test-Analyten, die bereits an dieser Stelle vorgestellt werden sollen, sind die Enantiomere des  $\alpha$ -Pinen **74** (Abbildung 4.28). Diese terpenoide Verbindung ist strukturell eng verwandt mit IPC **73**, jedoch ein reiner Kohlenwasserstoff und wird somit potentiell schwächer orientiert werden.

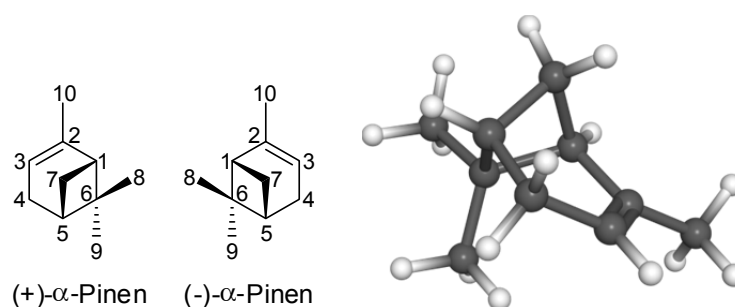


Abbildung 4.28 Strukturformeln und Atom-Nummerierung der Enantiomere von  $\alpha$ -Pinen **74**, sowie Strukturmodell des (-)-Enantiomers.

Wie Abbildung 4.29A zu entnehmen, konnte auch in diesem Fall eine hohe Spektrenqualität erzielt werden. Erwartungsgemäß wurden, verglichen mit IPC, deutlich kleinere Kopplungen gemessen (Abbildung 4.29B). Auch die Unterschiede in der Kopplungsgröße für die beiden diastereomorphen Messungen sind verhältnismäßig klein, aber signifikant. Lagen für IPC noch Unterschiede von bis zu 30 Hz vor, so beträgt im Fall von  $\alpha$ -Pinen der maximale Unterschied, trotz höherer

Quadrupolaufspaltung, nur 2.5 Hz. Es wurden erneut mehrere Messungen verschiedener Probenpräparationen und Polymer-Chargen durchgeführt um eine höhere Signifikanz der Ergebnisse zu erzielen (Daten in Tabelle 7.33 bis Tabelle 7.36).

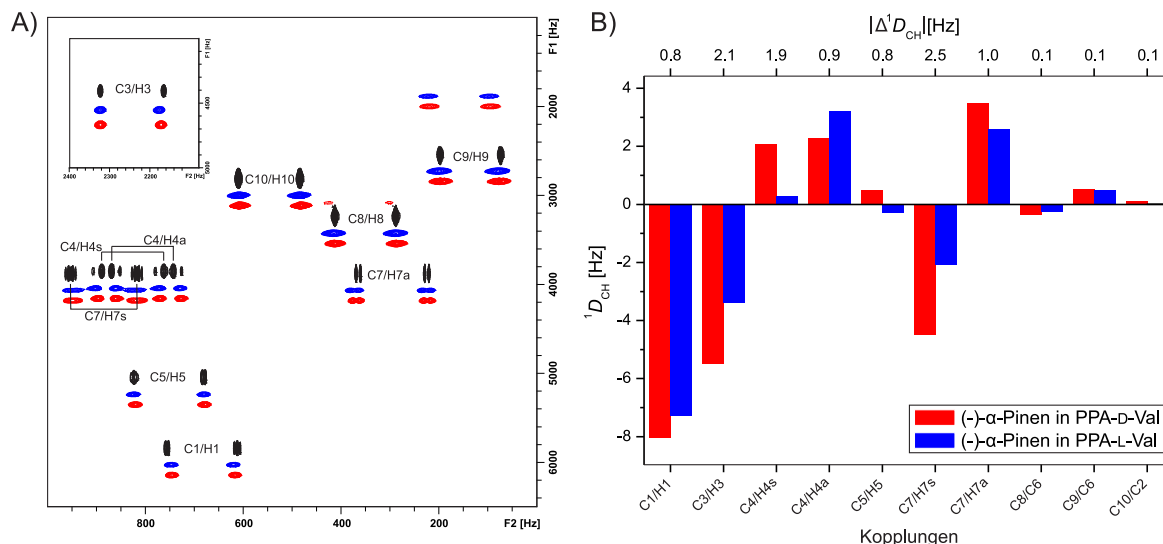


Abbildung 4.29 A) 500 MHz  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC Spektren (300 K). Superposition von (-)- $\alpha$ -Pinen in isotroper Lösung (schwarz), in einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** (blau, poly-**5-4-17**; 17.7 % (w/w),  $\Delta\nu_Q = 85$  Hz) und in einer LLC-Phase von **PPA-D-Val** (rot, poly-**ent-5-3-16**; 17.5 % (w/w),  $\Delta\nu_Q = 89$  Hz). B) Balkendiagramm der zugehörigen Kopplungen. Die Differenz zwischen den Kopplungen ist an der oberen Skala angegeben.<sup>[202]</sup>

Die in Abbildung 4.30 exemplarisch gezeigten Korrelationen zweier diastereomorpher Messungen zeigt erneut die hervorragende Eignung von **PPA-L/D-Val** als Alignment-Medium zur Strukturanalyse auf.

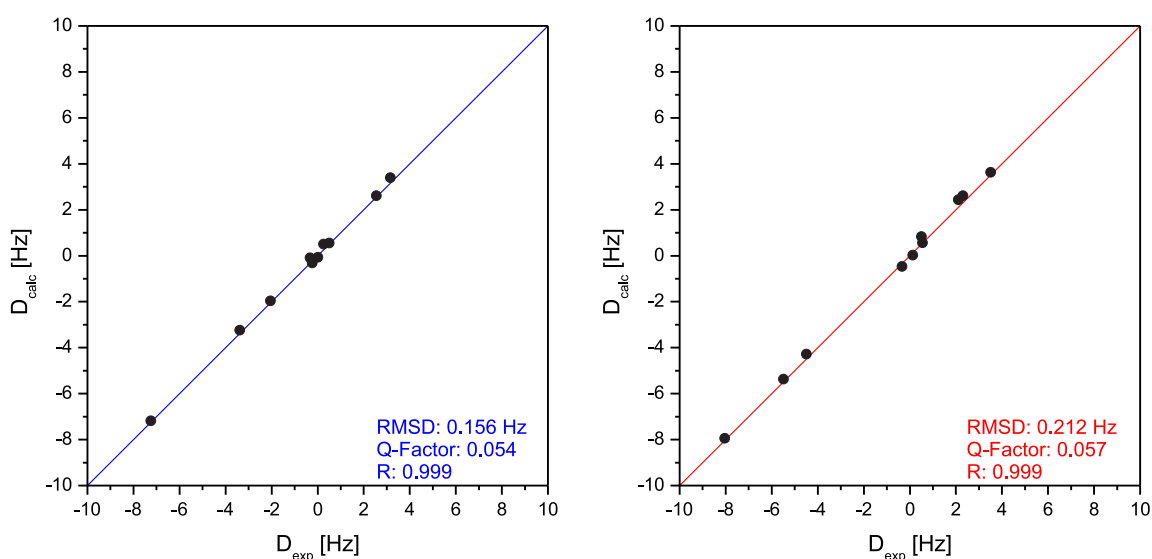


Abbildung 4.30 Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{\text{calc}}$  für (-)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** (blau, poly-**5-4-17**; 17.7 % (w/w),  $\Delta\nu_Q = 85$  Hz) und in einer LLC-Phase von **PPA-D-Val** (rot, poly-**ent-5-3-16**; 17.5 % (w/w),  $\Delta\nu_Q = 89$  Hz).<sup>[202]</sup>



---

Zur Quantifizierung der enantiodifferenzierenden Orientierung von  $\alpha$ -Pinen wurden wieder die **GCB**-Werte der Tensoren errechnet. Mit einem mittleren Wert von **GCB** =  $0.9471 \pm 0.0186$  (für Einzelwerte siehe Tabelle 7.107 ) ist die Enantiodifferenzierung, wie auch schon anhand der Kopplungsunterschiede in Abbildung 4.29 erwartet werden konnte, wesentlich schwächer als im Falle von IPC.

Wie bereits weiter oben erwähnt, werden im Kapitel 4.2.4 weitere Strukturanalysen anderer Analyten in LLC-Phasen von **PPA-L/D-Val** vorgestellt. Es folgen hier jedoch zunächst die Untersuchungen zu den Orientierungseigenschaften der LLC-Phasen der anderen Polymere.

#### 4.2.1.2 PPA-L-Ala

Analog dem im vorherigen Kapitel beschriebenen Vorgehen, wurde auch für das Alanin-basierte Polymer **PPA-L-Ala** (poly-**28**) zunächst die kritische Konzentration ermittelt. In Abweichung zur Literaturangabe wurde diese in  $\text{CDCl}_3$  bereits rund fünf Prozent tiefer, bei einer Konzentration von  $c_{\text{krit}} = 8.5 \text{ \% (w/w)}$  (poly-**28**-1-20; Lit<sup>[109]</sup>: 13.7 % (w/w)) ermittelt.

Die Untersuchung der Skalierbarkeit der induzierten Orientierungsstärke via Temperaturveränderung wurde erneut durch Messung der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung von  $\text{CDCl}_3$  realisiert (siehe Abbildung 4.31). Es zeigte sich hierbei ein ähnlicher Verlauf wie im Falle von **PPA-L-Val**. Eine Skalierbarkeit mit der Temperatur ist wie erwartet gegeben und die anfängliche Quadrupolaufspaltung von 16 Hz ( $T = 300 \text{ K}$ ), lässt sich durch Abkühlung bis auf 255 Hz ( $T = 250 \text{ K}$ ) erhöhen. Oberhalb 302 K wurde nur noch isotropes Lösemittelsignal detektiert. Auch in diesem Fall gibt es zunächst einen annähernd linearen Verlauf und ab einer Temperatur von circa 280 K einen Sprung von circa 50 Hz innerhalb von 6 K. Unterhalb einer Temperatur von 274 K verläuft die temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung bis 250 K erneut linear.

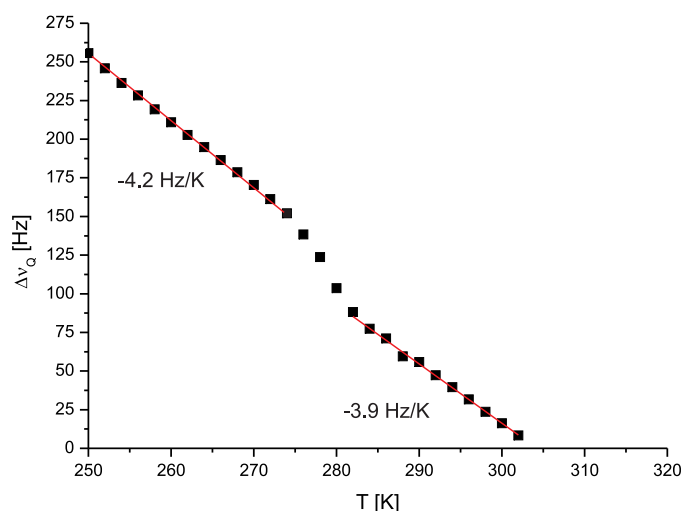


Abbildung 4.31 Temperaturabhängige Messung der Quadrupolaufspaltung von  $\text{CDCl}_3$  in einer LLC-Phase von **PPA-L-Ala** (poly-**28-1-21**, 9.0 % (w/w)).<sup>[202]</sup>

Es wurden zur weitergehenden Untersuchung der Orientierungseigenschaften die Enantiomere von IPC innerhalb der LLC-Phasen von **PPA-L-Ala** vermessen. Wie Abbildung 4.32 am Beispiel von (+)-IPC zu entnehmen, ist die Spektrenqualität jedoch ungenügend.

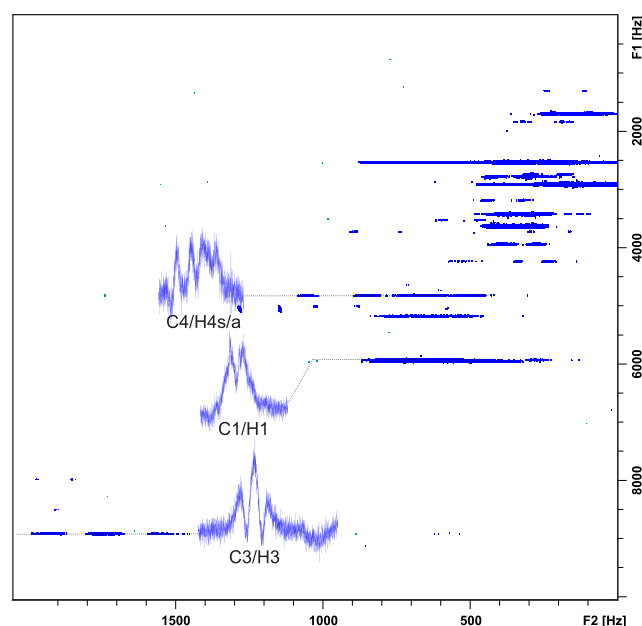


Abbildung 4.32 500 MHz  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC Spektrum (300 K) von (+)-IPC in **PPA-L-Ala** (poly-**28-1-22**, 14.0 % (w/w);  $\Delta\nu_Q = 170$  Hz). Die schlechte Qualität des Spektrums ist anhand dreier ausgewählter 2D-Spuren gezeigt.<sup>[202]</sup>

Alle Signale treten stark verbreitert auf und weisen starke Kopplungsartefakte auf, die eine Auswertung unmöglich machen. Da das  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum diese starke Verbreiterung der Signale nicht aufweist, scheint der induzierte Grad an Orientierung

auf die Analyt-Moleküle in diesem Fall zu groß zu sein. Ein Herabskalieren in einen Bereich in dem die induzierte Orientierung ausreichend klein ist gelang jedoch nicht. Entweder brach die LLC-Phase zusammen und wies eine Koexistenz isotroper und anisotroper Anteile auf, oder aber die Signale verblieben stark verbreitert. Aus diesem Grund wurden anstelle von IPC **73**, die Enantiomere des  $\alpha$ -Pinens **74** vermessen, da in diesem Fall von einer schwächeren Orientierung ausgegangen werden kann. Wie erhofft, weisen die Spektren nun eine sehr hohe Qualität auf (Abbildung 4.33).

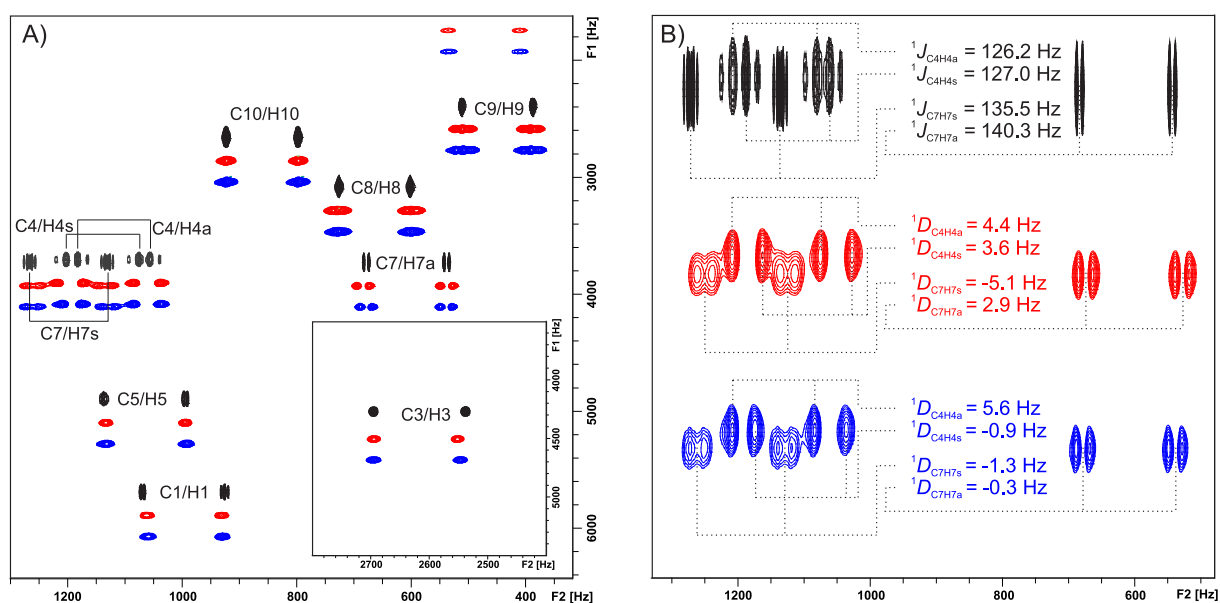


Abbildung 4.33 Ausschnitte aus 500 MHz  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC Spektren (300 K). A) Superposition von (-)- $\alpha$ -Pinen in isotroper Lösung (schwarz), (+)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von **PPA-L-Ala** (rot, poly-**28**-1-23; 15.0 % (w/w),  $\Delta\nu_Q = 215 \text{ Hz}$ ) und (-)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von **PPA-L-Ala** (blau, poly-**28**-1-24, 14.8 % (w/w),  $\Delta\nu_Q = 230 \text{ Hz}$ ). B) Ausgewählte Kopplungen (Farbcodierungen wie oben).<sup>[202]</sup>

Neben der guten Spektrenqualität, die nun vergleichbar mit den durch **PPA-L-Val** erzeugten Spektren ist, und der damit verbundenen guten Auswertbarkeit, sind auch Unterschiede in den Kopplungen zu erkennen. Abbildung 4.34 zeigt eine Übersicht aller Kopplungen und der Unterschiede zwischen den Enantiomeren. Obgleich die Quadrupolaufspaltungen der präsentierten Messungen nicht exakt denselben Wert aufweisen, sind die Unterschiede trotzdem signifikant. Zum einen beträgt der Quotient der Quadrupolkopplungen lediglich 1.07, sodass eine Skalierung nur einen geringen Einfluss hätte. Zum anderen sind Kopplungen vorhanden, bei denen der Wechsel von dem einen zum anderen Enantiomer mit einem Vorzeichenwechsel der Kopplung einhergeht (C4/H4s oder C7/H7a).

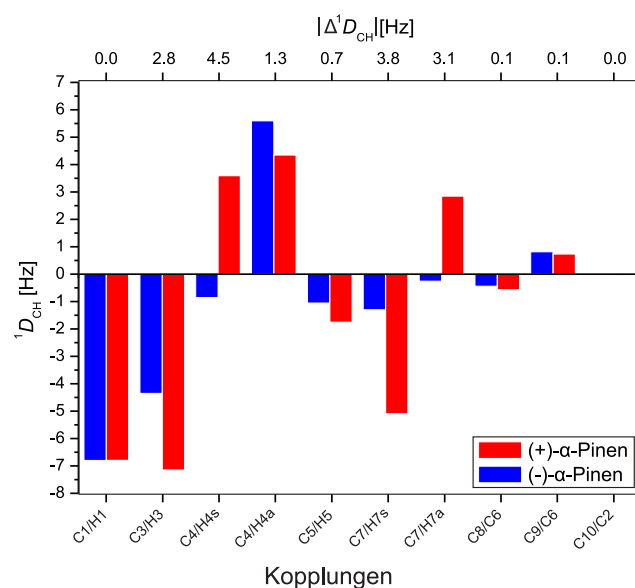


Abbildung 4.34 Balkendiagramm zu den Kopplungen von (+)-α-Pinen in einer LLC-Phase von **PPA-L-Ala** (rot, poly-**28-1-23**; 15.0 % (w/w),  $\Delta v_Q = 215$  Hz) und (-)-α-Pinen in einer LLC-Phase von **PPA-L-Ala** (blau, poly-**28-1-24**, 14.8 % (w/w),  $\Delta v_Q = 230$  Hz). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist an der oberen Skala angegeben.<sup>[202]</sup>

Für beide Enantiomere konnte eine hervorragende Korrelation zwischen gemessenen und zurückgerechneten Kopplungen festgestellt werden, sodass auch den LLC-Phasen von **PPA-L-Ala** eine prinzipielle Eignung als Orientierungsmedium attestiert werden kann (siehe Abbildung 4.35).

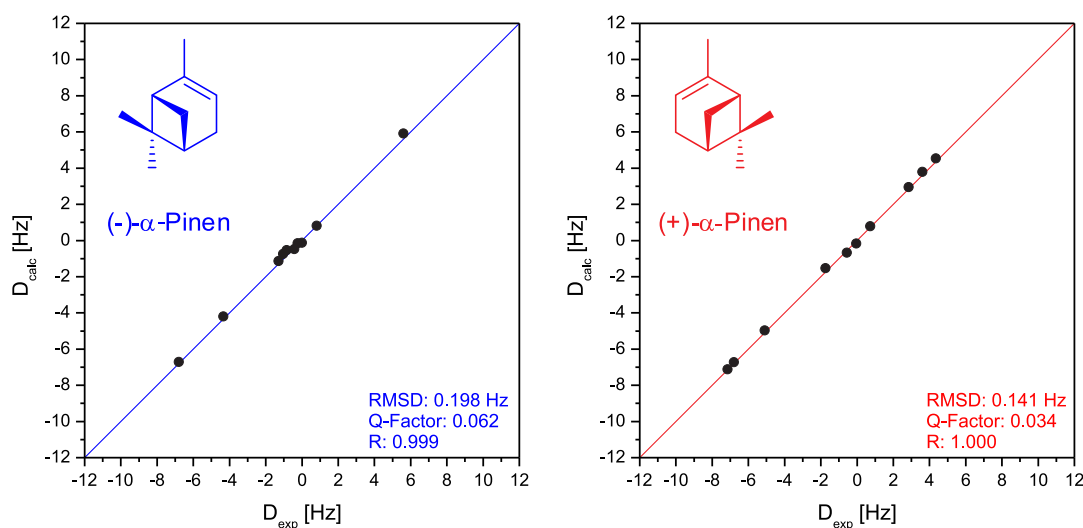


Abbildung 4.35 Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$  für (+)-α-Pinen in einer LLC-Phase von **PPA-L-Ala** (rot, poly-**28-1-23**; 15.0 % (w/w),  $\Delta v_Q = 215$  Hz) und (-)-α-Pinen in einer LLC-Phase von **PPA-L-Ala** (blau, poly-**28-1-24**, 14.8 % (w/w),  $\Delta v_Q = 230$  Hz).<sup>[202]</sup>

Eine Übersicht über alle Messungen und ausgemessenen Kopplungen der Enantiomere von α-Pinen in LLC-Phasen von **PPA-L-Ala** findet sich im Anhang in den Tabelle 7.37 bis Tabelle 7.40. Die über die Tensor-Vergleiche ermittelte

Enantiodifferenzierung liefert für  $\alpha$ -Pinen einen mittleren Wert von  $\text{GCB} = 0.8779 \pm 0.0254$  (für Einzelwerte siehe Tabelle 7.108) und übertrifft damit im Falle von  $\alpha$ -Pinen die Differenzierung die durch **PPA-L-Val** erreicht werden konnte.

#### 4.2.1.3 PPA-L-Abs

Für **PPA-L-Abs** wurde, wie für die zuvor vorgestellten Polymere, zunächst die kritische Konzentration in  $\text{CDCl}_3$  ermittelt. Mit  $c_{\text{krit}} = 10\%$  (w/w) (poly-**29-1-27**) ordnet sich diese zwischen denen von **PPA-L-Ala** und **PPA-L-Val** ein. Die temperaturabhängige Messung der Quadrupolaufspaltung ist in Abbildung 4.36 gezeigt.

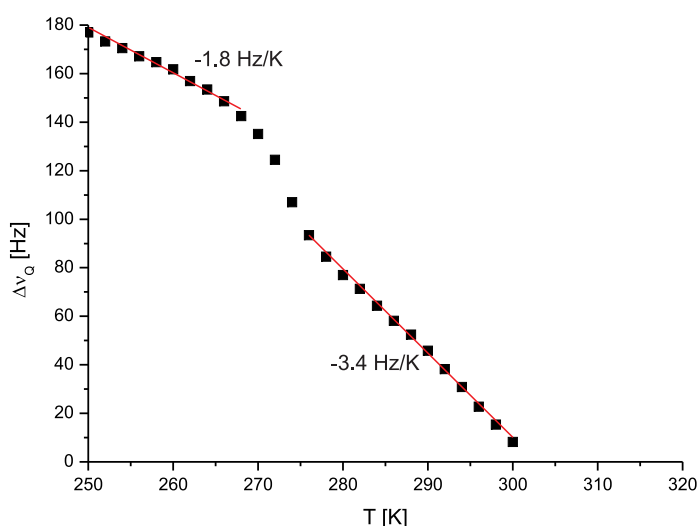


Abbildung 4.36 Temperaturabhängige Messung der Quadrupolaufspaltung von  $\text{CDCl}_3$  in einer LLC-Phase von **PPA-L-Abs** (poly-**29-1-27**, 10.0 % (w/w)).<sup>[202]</sup>

Es zeigte sich ein analoger Verlauf der Quadrupolaufspaltung wie im Fall von **PPA-L-Ala**. Es sind zwei annähernd lineare Abschnitte vorhanden, die im Bereich von  $272\text{ K}$  und  $276\text{ K}$  durch einen Sprung voneinander getrennt sind. Es war auf diesem Wege möglich, die anfängliche Quadrupolaufspaltung von circa  $8\text{ Hz}$  ( $T = 300\text{ K}$ ) auf bis zu  $177\text{ Hz}$  ( $T = 250\text{ K}$ ) zu steigern. Die beiden linearen Abschnitte unterscheiden sich in ihrer Steigung deutlicher voneinander, als es bei **PPA-L-Ala** der Fall ist, was eventuell auf die mittels CD-Spektroskopie detektierte, temperaturabhängige Helix-Inversion von **PPA-L-Abs** (siehe hierzu Abbildung 4.7B) zurückzuführen ist.<sup>[205]</sup> In Hinblick darauf, sollten Untersuchungen der zugehörigen Orientierungseigenschaften

auch den Bereich umfassen, in dem diese Umkehr stattfindet (263 K). Eine Inversion des helikalen Rückgrats hat kein enantiomeres, sondern ein diastereomeres Alignment-Medium zur Folge und liefert daher im Idealfall einen zusätzlichen, unabhängigen Tensor. Analog den zuvor besprochen Alignment-Medien, wurden auch in diesem Fall zunächst die Enantiomere von IPC vermessen. Wie aus den Spektren in Abbildung 4.37 geschlossen werden kann, ist der Grad der induzierten Orientierung zu hoch. Viele Signale sind im Gegensatz zu den Resultaten in **PPA-L-Val** verbreitert und im Ansatz stark gekoppelt. Die meisten Signale lassen sich jedoch noch gut extrahieren. Dies trifft nicht auf die Kopplungen der Protonen H7s und H7a zu. Die starken Kopplungseffekte verhindern in diesem Fall eine Bestimmung der RDCs.

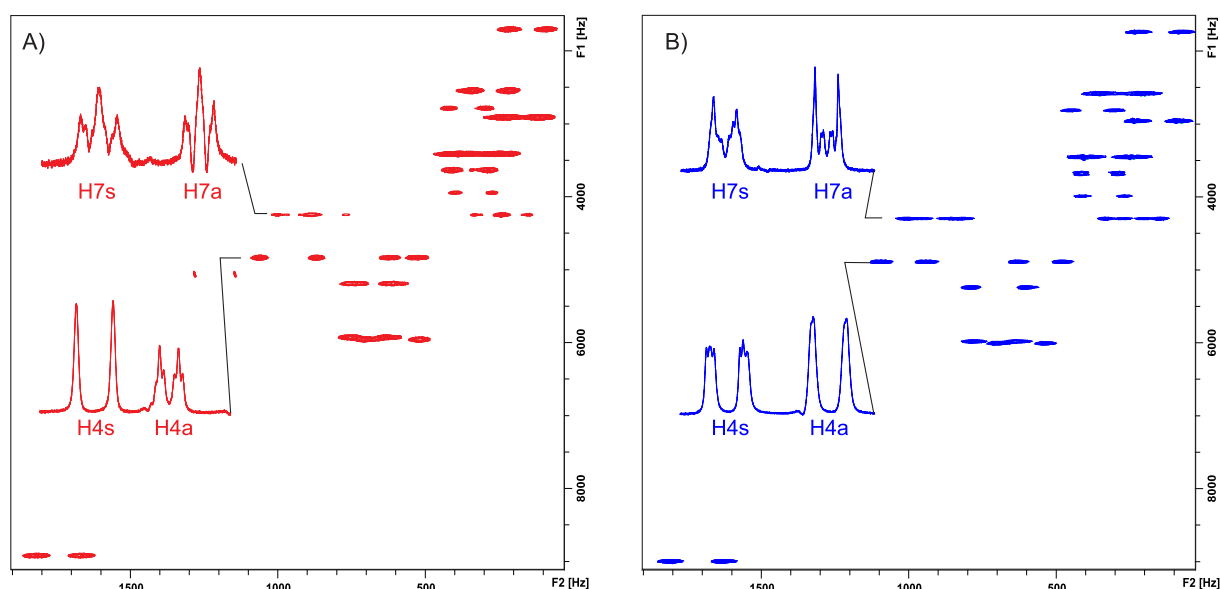


Abbildung 4.37 500 MHz  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC Spektren (300 K) von A) (+)-IPC in **PPA-L-Abs** (rot, poly-**29-1-29**, 12.9 % (w/w);  $\Delta v_Q = 120$  Hz) und B) (-)-IPC in **PPA-L-Abs** (blau, poly-**29-1-28**, 18.2 % (w/w);  $\Delta v_Q = 228$  Hz).<sup>[202]</sup>

Es fällt auf, dass ein enantiodifferenzierender Effekt ungewöhnlicherweise auch in der Signalform zu beobachten ist. So erscheint die Kopplung von H4s im Falle von (+)-IPC (Abbildung 4.37A) als sauberes Dublett, während H4a in höherer Multiplizität auftritt. Im Falle von (-)-IPC (Abbildung 4.37B) sind die Verhältnisse genau umgekehrt. Proton H4a tritt nun als Dublett aufgespalten auf und H4s in höherer Multiplizität. Zudem fällt bei Vergleich aller Kopplungen auf, dass (-)-IPC wesentlich stärker orientiert zu werden scheint als (+)-IPC. Abbildung 4.38 zeigt eine Übersicht aller gemessenen Kopplungen und verdeutlicht dies nochmals (siehe auch Tabelle 7.9 und Tabelle 7.10 im Anhang).

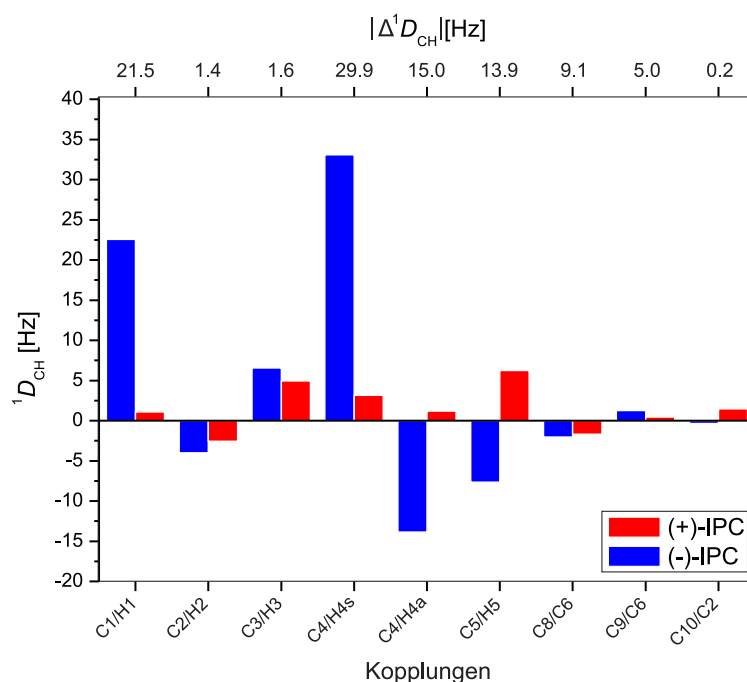


Abbildung 4.38 Balkendiagramm der Kopplungen von (+)-IPC in einer LLC-Phase von **PPA-L-Abs** (rot, poly-**29**-1-29, 12.9 % (w/w);  $\Delta\nu_Q = 120$  Hz) und (-)-IPC in einer LLC-Phase von **PPA-L-Abs** (blau, poly-**29**-1-28, 18.2 % (w/w);  $\Delta\nu_Q = 228$  Hz). Die Kopplungen von (+)-IPC wurden auf das Verhältnis der Quadrupolaufspaltungen normiert. Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben.<sup>[202]</sup>

Im Durchschnitt sind die Kopplungen für (-)-IPC wesentlich größer als für (+)-IPC. Dieser Eindruck wird bestätigt durch Vergleich der axialen Komponenten der SAUPE-Tensoren ( $D_a((-)\text{-IPC}) = 5.25 \cdot D_a((+)\text{-IPC})$ ), die ein Maß für den Grad der Orientierung darstellen. Die aus den zugehörigen Tensoren zurückgerechneten Kopplungen sind in Abbildung 4.39 den experimentellen Werten gegenübergestellt. Für beide Enantiomere werden gute Korrelationen erhalten, wenngleich sie schwächer sind als im Falle von **PPA-L-Val**. Der Vergleich der Tensoren über den **GCB**-Wert bestätigt mit einem Wert von **GCB** =  $0.3996 \pm 0.0053$  die vermutete, ausgeprägte Enantiodifferenzierung für die Enantiomere von IPC.

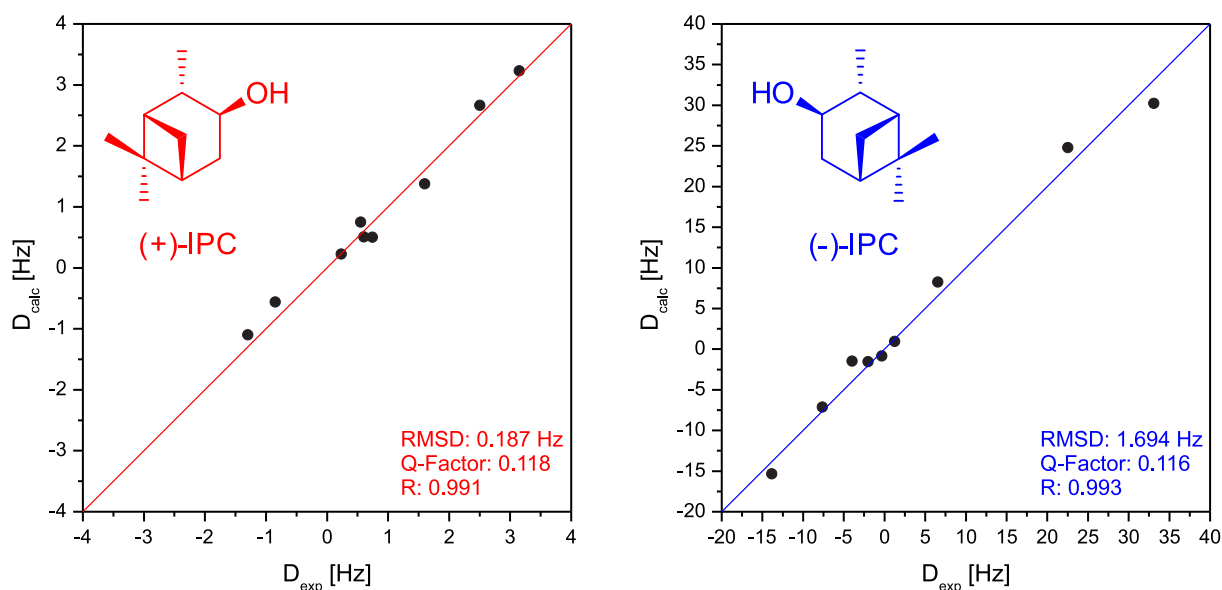


Abbildung 4.39 Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{\text{calc}}$  für (+)-IPC in **PPA-L-Abs** (rot, poly-**29**-1-29, 12.9 % (w/w);  $\Delta\nu_Q = 120$  Hz) und (-)-IPC in **PPA-L-Abs** (blau, poly-**29**-1-28, 18.2 % (w/w);  $\Delta\nu_Q = 228$  Hz).<sup>[202]</sup>

Die Tensoren von IPC – wie eigentlich geplant – auch bei 263 K zu bestimmen, war jedoch aufgrund zu starker Orientierung nicht möglich. Daher wurden erneut die Enantiomere von  $\alpha$ -Pinen als Analyt gewählt, welche in **PPA-L-Val** und **PPA-L-Ala** schwächer orientiert wurden als IPC. Abbildung 4.40 zeigt die jeweils erhaltenen CLIP-HSQC-Spektren.

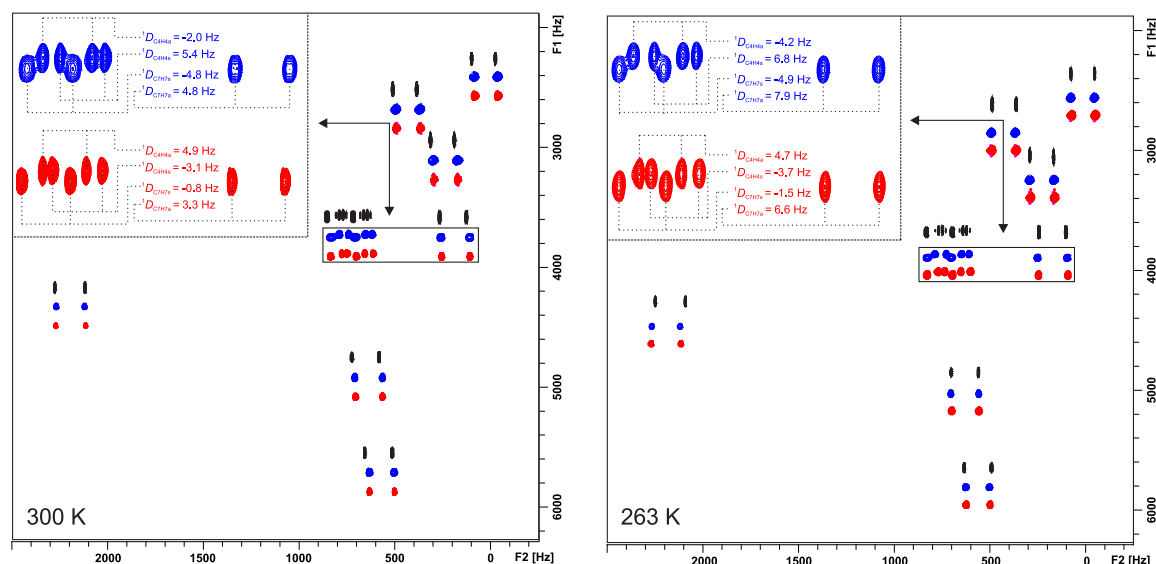


Abbildung 4.40 500 MHz  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC Spektren von (-)- $\alpha$ -Pinen in isotroper Lösung (schwarz), (-)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von **PPA-L-Abs** (blau, poly-**29**-1-33, 15.0 % (w/w)) und (+)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von **PPA-L-Abs** (rot, poly-**29**-1-34, 14.9 % (w/w)). Links:  $T = 300$  K;  $\Delta\nu_Q(\text{poly-29-1-33}) = 219$  Hz,  $\Delta\nu_Q(\text{poly-29-1-34}) = 206$  Hz. Rechts:  $T = 263$  K;  $\Delta\nu_Q(\text{poly-29-1-33}) = 346$  Hz,  $\Delta\nu_Q(\text{poly-29-1-34}) = 339$  Hz.<sup>[202]</sup>



Bei beiden Temperaturen werden qualitativ hochwertige Spektren erhalten, welche schon auf Basis der RDCs Unterschiede zwischen den Enantiomeren offenbaren und so eine enantiodifferenzierende Orientierung wahrscheinlich machen. Eine Übersicht aller gemessenen Kopplungen findet sich in Abbildung 4.41 (außerdem in den Tabelle 7.41 bis Tabelle 7.47). Auf den ersten Blick sind keine markanten Unterschiede zwischen den Messungen bei 300 K und denen bei 263 K zu erkennen (ausgenommen an dieser Stelle natürlich der Skalierungs-Effekt in Folge der Temperaturerniedrigung).

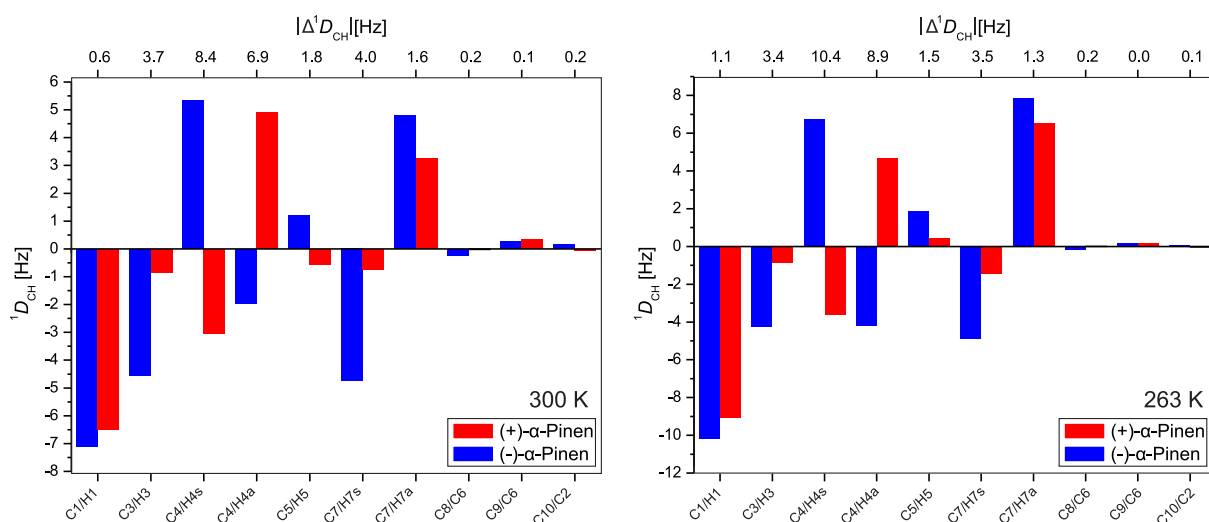


Abbildung 4.41 Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-α-Pinen in einer LLC-Phase von **PPA-L-Abs** (blau, poly-**29**-1-33, 15.0 % (w/w)) und (+)-α-Pinen in einer LLC-Phase von **PPA-L-Abs** (rot, poly-**29**-1-34, 14.9 % (w/w)). Links: T = 300 K;  $\Delta v_Q(\text{poly-29-1-33}) = 219$  Hz,  $\Delta v_Q(\text{poly-29-1-34}) = 206$  Hz. Rechts: T = 263 K;  $\Delta v_Q(\text{poly-29-1-33}) = 346$  Hz,  $\Delta v_Q(\text{poly-29-1-34}) = 339$  Hz. Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben.<sup>[202]</sup>

Bei genauerer Betrachtung fallen jedoch einige Unterschiede auf. So unterscheidet sich die Kopplung C5/H5 bei 300 K in Abhängigkeit des Enantiomeren durch das Vorzeichen, während bei 263 K dieser Unterschied nicht mehr gegeben ist.<sup>[206]</sup> Bei manchen Kopplungen ist der Unterschied  $|\Delta^1 D_{CH}|$  bei 300 K größer als bei 263 K (z.B. C7/H7s) und bei anderen Kopplungen ist es genau anders herum (z.B. C4/H4s). Des Weiteren gibt es Kopplungen, die mit sinkender Temperatur einen größeren Betrag aufweisen (bspw. C1/H1 oder C7/H7a) - wie es bei einer reinen Skalierung zu erwarten ist - dafür jedoch auch Kopplungen deren Betrag sinkt (z.B. C7/H7s). Das alles spricht dafür, dass die korrespondierenden Tensoren in diesem

Fall temperaturabhängig sind und wird durch die berechneten **GCB**-Werte ebenfalls bestätigt (Abbildung 4.42).

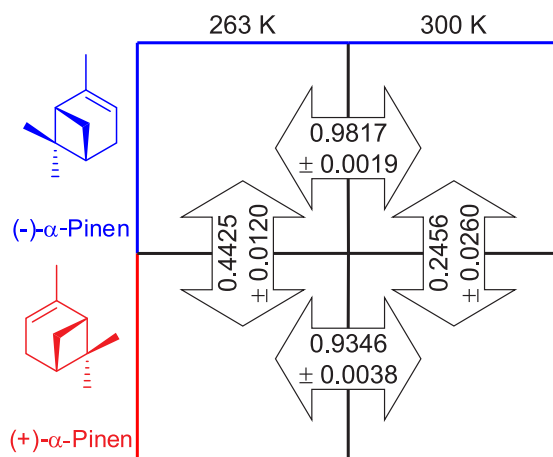


Abbildung 4.42 **GCB**-Werte der Tensoren von (+/-)-α-Pinen in LLC-Phasen von **PPA-L-Abs** bei verschiedenen Temperaturen.

Wie zu erkennen ist, bestehen auch auf Basis der Tensorenvergleiche Unterschiede zwischen den Messungen bei 263 K und 300 K. Diese sind für (+)-α-Pinen ausgeprägter als im Falle des Enantiomers, jedoch insgesamt eher gering (aber signifikant). Die Unterschiede im enantiodifferenzierenden Vermögen sind hingegen stärker. Obgleich bei beiden Temperaturen eine markante Enantiodifferenzierung ermittelt wurde, ist sie bei 300 K deutlicher. In beiden Fällen werden die durch **PPA-L-Ala** und **PPA-L-Val** erzielten Enantiodifferenzierungen übertroffen.

Die aus den Tensoren mithilfe von hotFCHT zurückgerechneten Kopplungen, sind in Abbildung 4.43 mit den experimentellen korreliert.

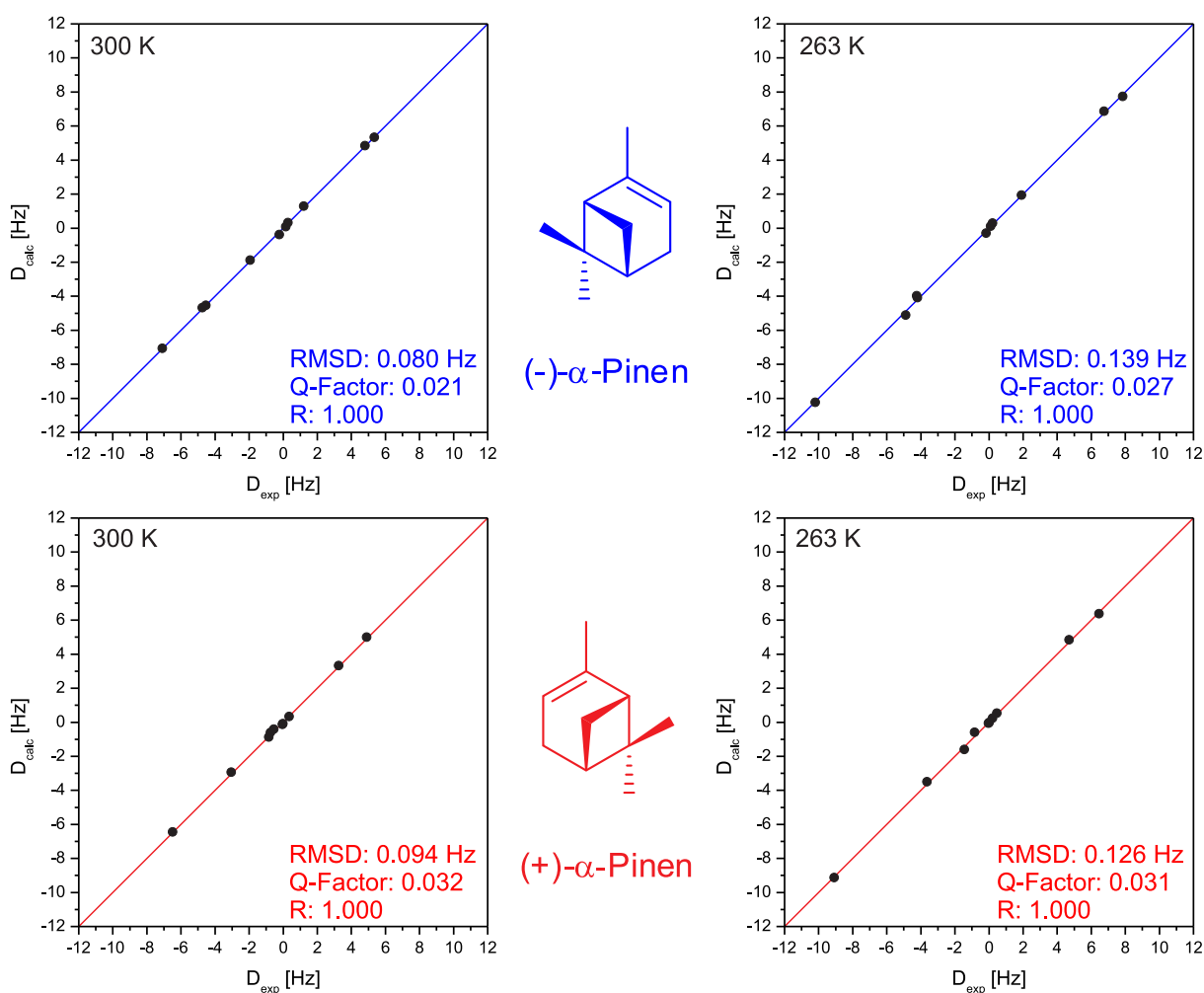


Abbildung 4.43 Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{\text{calc}}$  für die temperaturabhängigen Messungen von (-)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von **PPA-L-Abs** (blau, poly-**29**-1-33, 15.0 % (w/w)) und (+)- $\alpha$ -Pinen in einer LLC-Phase von **PPA-L-Abs** (rot, poly-**29**-1-34, 14.9 % (w/w)).<sup>[202]</sup>

Es zeigt sich für jede Messung eine ausgezeichnete Korrelation mit sehr hoher Übereinstimmung experimenteller und theoretischer Werte, sodass am Beispiel der Enantiomere von  $\alpha$ -Pinen die prinzipielle Eignung von **PPA-L-Abs** als Orientierungs-Medium attestiert werden kann.

#### 4.2.1.4 PPA-L-*t*Leu

Wie bei den zuvor beschriebenen Polymeren wurde auch für **PPA-L-*t*Leu** zunächst die kritische Konzentration bestimmt. Die hierbei ermittelte Konzentration liegt mit  $c_{\text{krit}} = 24.7$  % (w/w) (poly-**30**-1-35) deutlich höher als die kritische Konzentration der anderen Polymere.

Abbildung 4.44 stellt den Verlauf der quadrupolaren Aufspaltung von  $\text{CDCl}_3$  in Abhängigkeit der Temperatur dar. Es zeigt sich im Gegensatz zu den anderen Polymeren ein durchgehend linearer Verlauf. Die anfänglich 88 Hz ( $T = 300$  K) große Kopplung konnte durch Abkühlung bis auf 493 Hz ( $T = 250$  K) erhöht werden und belegt die gute Skalierbarkeit der Orientierungsstärke einer LLC-Phase dieses Polymers. Oberhalb von 310 K ist die Phase bei der gegebenen Konzentration nicht existent.

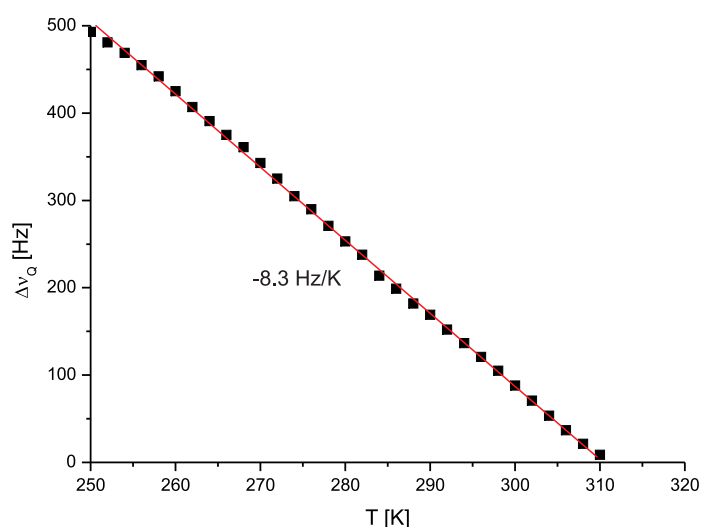


Abbildung 4.44 Temperaturabhängige Messung der Quadrupolaufspaltung von  $\text{CDCl}_3$  in einer LLC-Phase von **PPA-L-fLeu** (poly-**30-1-35**, 24.7 % (w/w)).<sup>[202]</sup>

Der lineare Verlauf stellt im Vergleich zu den anderen Polymeren, eine Anomalie dar. Bei allen zuvor vorgestellten Polymeren war der lineare Verlauf durch einen nicht-linearen Bereich unterbrochen, welche für eine Änderung der Sekundär- und/oder Tertiärstruktur des Polymers oder aber der LLC-Phasenmorphologie spricht. Es kann an dieser Stelle spekuliert werden, dass die sperrigen *tert*-Butyl-Substituenten in **PPA-L-fLeu** eine Änderung der Konformation energetisch so ungünstig gestalten, dass diese Vorgänge nicht beobachtet werden und eine lineare Veränderung der Quadrupolaufspaltung resultiert.

Die Untersuchung der Orientierungseigenschaften gegenüber Analyten konnte nicht durchgeführt werden. Die LLC-Phasen von **PPA-L-fLeu** scheinen im untersuchten Konzentrationsbereich so labil zu sein, dass es weder mit IPC **73**, noch  $\alpha$ -Pinen **74** möglich ist, den anisotropen Zustand in Gegenwart des Analyten aufrecht zu erhalten. Daher wurden an dieser Stelle die Untersuchungen zu **PPA-L-fLeu** mit dem Resultat

eingestellt, dass es zwar möglich ist LLC-Phasen herzustellen, diese jedoch zur Strukturanalyse kleinerer organischer Analyten ungeeignet sind.

#### 4.2.1.5 PPA-L-Phe

Die kritische Konzentration wurde wie bei den LLC-Phasen der zuvor beschriebenen Polymere ermittelt und in Chloroform zu  $c_{\text{krit}} = 8 \text{ \% (w/w)}$  (poly-*ent*-**31-1-36e**) bestimmt.

Bei der Untersuchung der Temperaturabhängigkeit der Quadrupol-Kopplung fiel ein ungewöhnliches Verhalten auf. Wie in Abbildung 4.45A zu sehen ist, lässt sich der Verlauf der Quadrupolaufspaltung zunächst in drei lineare Bereiche einteilen: eine Niedrig-Temperaturdomäne (250 K bis 280 K; *low temperature domain* – LTD), eine Mittel-Temperaturdomäne (280 K bis 305 K; *medium temperature domain* – MTD) und eine Hoch-Temperaturdomäne (305 K bis 316 K; *high temperature domain* – HTD).

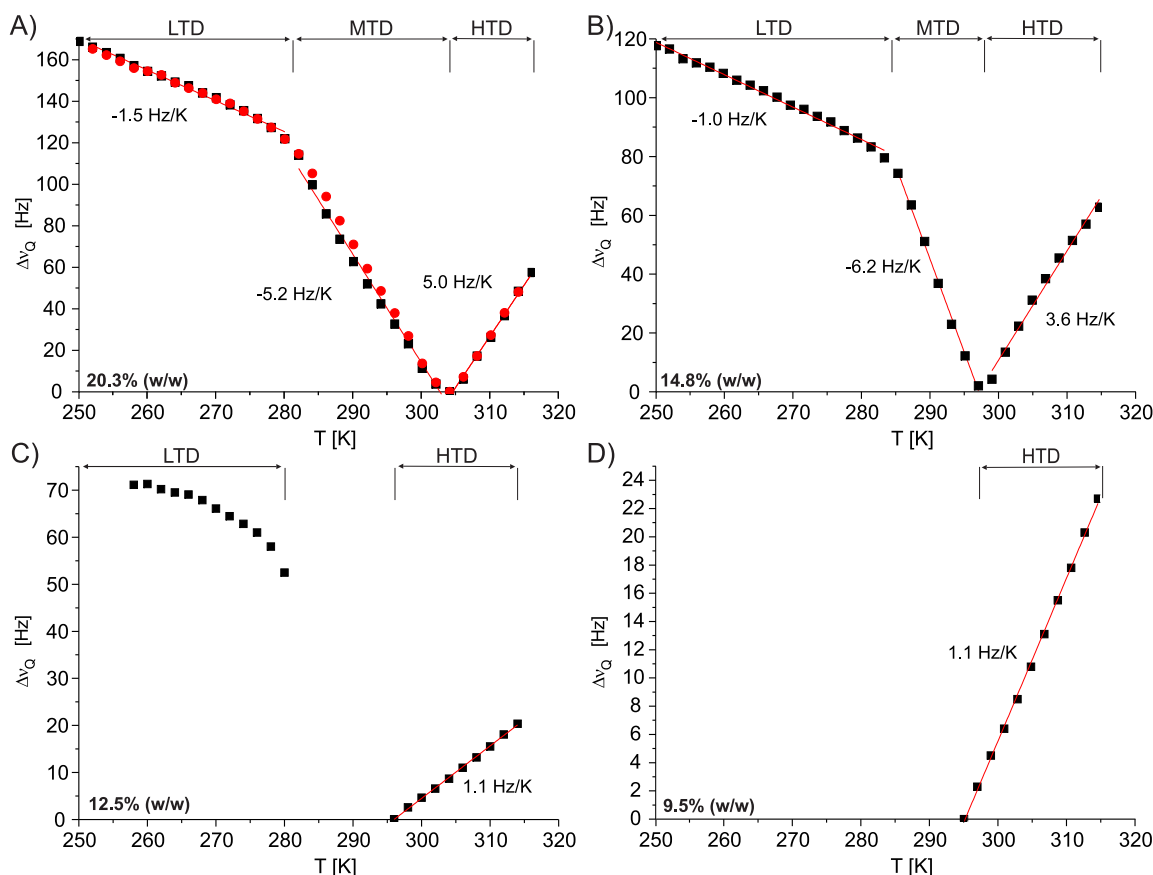


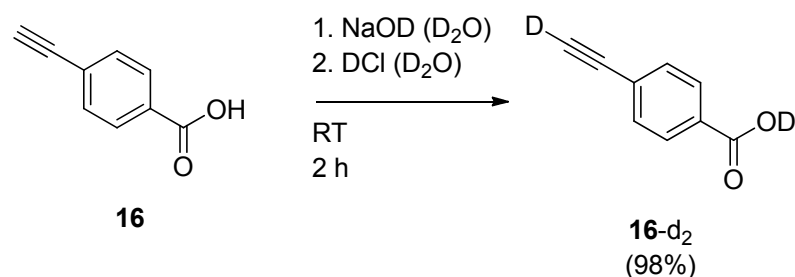
Abbildung 4.45 Temperatur- und konzentrationsabhängige Messungen der Quadrupolaufspaltung von  $\text{CDCl}_3$  in LLC-Phasen von **PPA-L-Phe**. A) poly-*ent*-**31-1-37**. B) poly-*ent*-**31-1-38**. C) poly-*ent*-**31-39-c**. D) poly-*ent*-**31-1-40**.<sup>[202]</sup>

---

Die Temperaturdomänen sind durch einen Wechsel in der Steigung voneinander getrennt und durch die Größe der Steigung definiert. Im LTD-Bereich ist die Steigung eher schwach, während der Betrag im MTD- und HTD-Bereich relativ groß ist. MTD und HTD sind durch eine Temperatur voneinander getrennt, die mit einem totalen Verlust der Quadrupolaufspaltung verknüpft ist. Oberhalb dieser Temperatur steigt die Quadrupolaufspaltung in der HTD wieder an, was dem üblichen Verhalten jeglichen anisotropen Parameters zuwider läuft. Der gesamte Vorgang ist vollständig reversibel (rote Punkte in Abbildung 4.45A). Der qualitative Verlauf ist bei niedrigerer Konzentration (14.8 % (w/w)) der selbe (Abbildung 4.45B), obgleich durch den größeren Betrag der Steigung der MTD-Bereich nun schmaler ist. Dadurch beginnt der HTD-Bereich bereits unterhalb 300 K. Im Gegensatz zur MTD hat sich bei dieser Konzentration die Steigung innerhalb der HTD verringert. Bei weiterer Verdünnung der LLC-Phase weicht der MTD-Bereich vollständig einem isotropen Zustand. LTD und HTD bleiben bestehen. Bei noch weiterer Verdünnung knapp unterhalb 10 % (w/w) ist nur noch der HTD-Bereich existent.

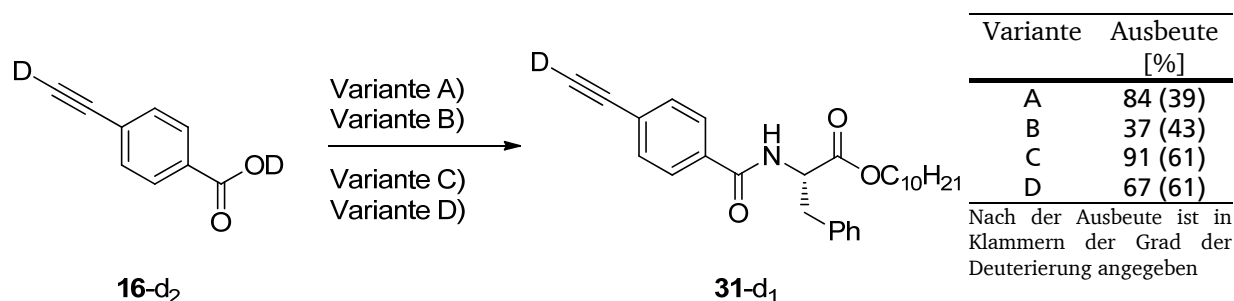
Obgleich ein solches Verhalten ungewöhnlich ist, gibt es einige Beispiele in der Literatur, die ähnliche temperaturabhängige Verläufe der Quadrupolaufspaltung beschreiben.<sup>[207-209]</sup> In diesen Fällen handelt es sich jedoch stets um ionische oder nicht-ionische Tenside, sodass **PPA-L-Phe** das erste Polymer ist, für dessen LLC-Phasen ein solches Verhalten beobachtet wurde. Um diesen interessanten Effekt eingehender untersuchen zu können, wurde versucht den Einfluss der Temperatur auf die LLC-Phase nicht anhand der Quadrupolaufspaltung von Chloroform zu beobachten, sondern den Einfluss der Temperatur direkt am Polymer zu untersuchen. Hierzu war es notwendig, dass Polymer zu deuterieren. Sinnvoll erschien es an dieser Stelle die Deuterierung möglichst nahe am Rückgrat vorzunehmen.

Es wurde daher nach Literaturprotokoll der Acetylenbaustein **16** in deuterierter Natronlauge gelöst, wobei es auch zu einer Deprotonierung der Acetylenfunktionalität kommt (siehe Schema 4.23).<sup>[210]</sup> Die anschließende Deuterierung erfolgte mit Deuteriumchlorid in Deuteriumoxid. Es konnte so in annähernd quantitativer Ausbeute die deuterierte Verbindung **16-d<sub>2</sub>** hergestellt werden. Der Deuterierungsgrad konnte NMR-spektroskopisch zu >95 % bestimmt werden und auch die charakteristische Aufspaltung des deuterierten Acetylen-Kohlenstoffs zu einem Triplett konnte beobachtet werden.



Schema 4.23 Deuterierung des Acetylens **16**.

Die anschließende CDI-vermittelte Umsetzung mit dem Aminosäureester **52** zum deuterierten Monomer **31-d<sub>1</sub>** erfolgte nach den bereits zuvor erfolgreich angewandten Protokoll (Schema 4.24; Variante A). Die Synthese verlief mit einer Ausbeute von 84 % sehr zufriedenstellend.



Schema 4.24 Amidkupplung nach verschiedenen Varianten zum deuterierten Monomer **31-d<sub>1</sub>**.

Jedoch zeigte eine NMR-spektroskopische Analyse nur noch einen Deuterierungsgrad von 39 %. Eine Kupplungsvariante mit EDC anstelle von CDI lieferte wenig Material bei gleichbleibend schlechtem Deuterierungsgrad (Variante B). Das Carbodiimid EDC wurde hierbei hinsichtlich des, während der Reaktion entstehenden, Harnstoffs gewählt, da dieser im Gegensatz zu dem, während der CDI-Kupplung als Koppelprodukt entstehenden, basischen Imidazol keine Reaktivität gegenüber dem Produkt aufweisen sollte. Bei der Aufarbeitung der Rohprodukte wurden im Übrigen alle wässrigen Reagenzien auf Basis von Deuteriumoxid eingesetzt, um einen Deuterium/Proton-Austausch zu unterdrücken. Da jedoch bereits EDC pro Formeleinheit ein Äquivalent HCl mit sich bringt, ist ein Austausch von dieser Seite bereits während der Reaktion nicht ausgeschlossen. In Variante C wurde daher mit DCC ein Carbodiimid-basiertes Kupplungsreagenz eingesetzt, bei dem diese Problematik nicht besteht. Auf diesem Wege konnte neben der Ausbeute auch der Deuterierungsgrad auf 61 % gesteigert werden. Ein mechanochemischer Ansatz (Variante D) unter Verwendung von CDI in einer Kugelmühle wurde lösemittelfrei

durchgeführt. Die Aufarbeitung erfolge wieder mit Salzlösungen in Deuteriumoxid. Die Ausbeute an deuterierten Produkt konnte dadurch jedoch nicht gesteigert werden. Es wurde daraufhin nach Standardprotokoll eine Polymerisation des teildeuterierten Monomers durchgeführt (vgl. Abschnitt 4.1.2) und das erhaltene Polymerisat poly-**31**-d<sub>1</sub>-16 mittels GPC, CD- und UV/Vis-Spektroskopie untersucht. Wie Tabelle 6.1 zu entnehmen ist, sind dabei keinerlei Auffälligkeiten oder größere Unterschiede zu den undeuterierten Vertretern zu erkennen. Die LLC-Phase (poly-**31**-d<sub>1</sub>-16-41) wurde im Hinblick auf das Signal/Rausch-Verhältnis und eventuelle Signalüberlagerungen in undeutertem Chloroform vermessen und als Lock-Standard eine Deuterochloroform-Kapillare zugesetzt. Jedoch war es nicht möglich in einem <sup>2</sup>H-NMR-Spektrum Signale des Polymers zu detektieren. Neben der unvollständigen Deuterierung werden vor allem die breiten Signale und das damit verbundene schlechte Signal/Rausch Verhältnis dafür verantwortlich sein.

Da auf diesem Weg keine weitergehende Untersuchung möglich war, wurde nun versucht die vorhandene Datenlage besser zu verstehen, bzw. sinnvoll zu interpretieren. ARABIA ET AL., die bei einem ternären lyotrop flüssigkristallinen System ein ähnliches Verhalten wie für **PPA-L-Phe** beschrieben, stellten 1991 bereits die Vermutung auf, dass der Verlauf einem Vorzeichenwechsel der quadrupolaren Kopplung geschuldet ist.<sup>[207]</sup> Um diese Vermutung zu überprüfen, bediente man sich einer von EMSLEY ET AL. im Jahre 2004 abgeleiteten Beziehung, wonach der Quotienten aus Quadrupolaufspaltung und dipolarer Kopplung (<sup>1</sup>D<sub>CH</sub>) eine Konstante sei (Gleichung ( 37 )).<sup>[211]</sup>

$$\frac{\Delta\nu_Q}{^1D_{CH}} = -\frac{24 \cdot \pi^3 \cdot q_{CD} \cdot R_{CH}^3}{\mu_0 \cdot \gamma_C \cdot \gamma_H \cdot h} \quad (37)$$

Für C(H/D)Cl<sub>3</sub>:

q <sub>CD</sub>	Kopplungskonstante C/D [Lit <sup>[212]</sup> : 167.6 kHz]	γ <sub>i</sub>	Gyromagn. Verhältnis Kern i
R <sub>CH</sub>	Bindungsabstand C/H [Lit <sup>[213]</sup> : 1.081 Å]	μ <sub>0</sub>	Magn. Feldkonstante

Der Quotient ergibt für Chloroform einen Wert von circa -11.08. Durch Messung der dipolaren Restkopplung des Chloroforms, welches vorzeichensensitiv möglich ist (<sup>1</sup>J<sub>CH</sub> ist positiv und literaturbekannt), ist es also möglich auch auf das Vorzeichen der Quadrupolaufspaltung zu schließen.



Für eine 16.1 %ige LLC-Phase von **PPA-L-Phe** wurde der in Abbildung 4.46A abgebildete Verlauf der Quadrupolaufspaltung gemessen.

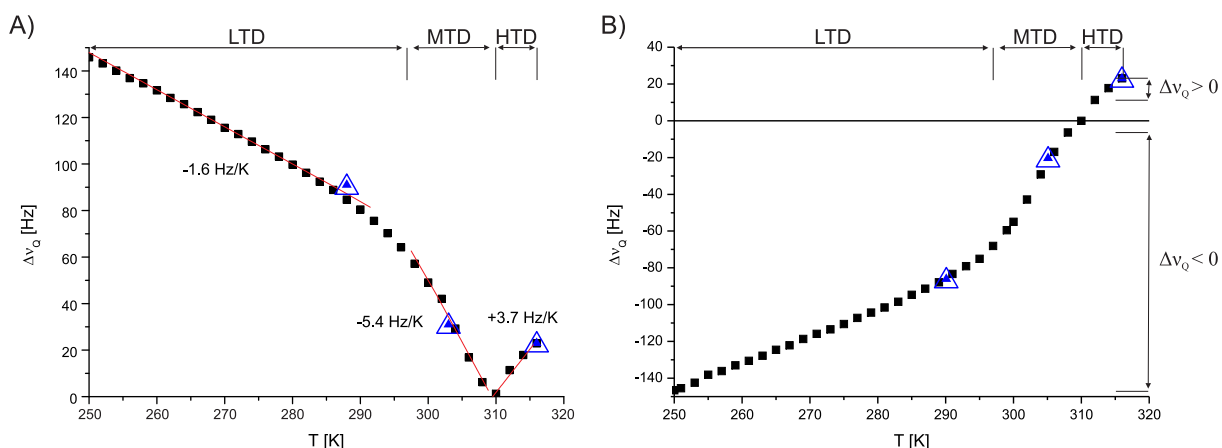


Abbildung 4.46 Quadrupolaufspaltung von  $\text{CDCl}_3$  in Abhängigkeit der Temperatur in einer LLC-Phase von **PPA-L-Phe**. (16.1 % (w/w); poly-**31-1-42**). A) Verlauf unter Verwendung des Betrags der Quadrupolkopplung. B) Verlauf unter Beachtung des Vorzeichens.<sup>[202]</sup>

An den, mit blauen Dreiecken markierten Punkten wurde jeweils ein CLIP-HSQC-Experiment durchgeführt, um die benötigte Gesamtkopplungskonstante  $^1T_{\text{CH}}(\text{CHCl}_3)$  zu bestimmen (vgl. Gleichung ( 9 )). Aufgrund des sehr schlechten Signal/Rausch-Verhältnisses – was daraus resultiert, dass in Deuterochloroform nur das protonierte Restgehalt an  $\text{CHCl}_3$  ( $\sim 1 \%$ ) detektiert werden kann - gelang dies nicht im LTD-Bereich. Für die beiden anderen Bereiche hingegen gelang die Extraktion der Gesamtkopplungskonstante. Mithilfe der isotropen Kopplungskonstante von Chloroform ( $^1J_{\text{CH}} = 209.3 \text{ Hz}$ ; Lit<sup>[214]</sup> = 209.0 Hz) konnte dann die dipolare Restkopplung nach Gleichung ( 9 ), bestimmt und in Gleichung ( 37 ) eingesetzt werden. Tabelle 4.4 zeigt eine Übersicht der so ermittelten Werte.

Tabelle 4.4 Gesamtkopplungskonstanten  $T$  und die daraus berechnete Werte zur Vorzeichenbestimmung der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung einer LLC-Phase von **PPA-L-Phe**. (16.1 % (w/w); poly-**31-1-42**).

#	$^1T_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz]	$\Delta v_Q(\text{calc})^{[a]}$ [Hz]	$ \Delta v_Q(\text{exp}) $ [Hz]
LTD	– <sup>[b]</sup>	– <sup>[b]</sup>	– <sup>[b]</sup>	92
MTD	214.3	2.5	-27.7	31
HTD	205.5	-1.9	21.0	23

[a] Werte wurden gemäß Gleichung ( 37 ) berechnet. [b] Aufgrund der Spektrenqualität nicht auswertbar.

---

Es zeigt sich, dass zwischen MTD und HTD tatsächlich ein Vorzeichenwechsel stattfindet. Die Sinnhaftigkeit der Vorgehensweise beweist auch der Vergleich des Betrags der experimentell bestimmten Quadrupolaufspaltung mit der über Gleichung ( 37 ) aus der dipolaren Restkopplung berechneten Quadrupol-aufspaltung. Für beide Bereiche werden hierbei Werte erhalten, die nahe bei den experimentellen Werten liegen. Wird ein stetiger Verlauf angenommen, so kann das Vorzeichen für die LTD als ebenfalls negativ angenommen werden. Unter dieser Annahme ergibt sich der sich in Abbildung 4.46B gezeigte, temperaturabhängige Verlauf der Quadrupolaufspaltung, welcher nun nicht mehr nur in drei Temperaturdomänen eingeteilt werden kann, sondern auch in zwei Bereiche unterschiedlichen.

Wenngleich damit mehr Klarheit über den Verlauf geschaffen worden ist, so kann über die Gründe und Ursprünge dieses Verhaltens nur spekuliert werden. Zunächst ist es möglich, dass eine Reihe an verschiedenen Interaktionen des Lösungsmittels mit der LLC-Phase existieren, welche mit verschiedenen Orientierungen und Quadrupolaufspaltungen assoziiert sind. Die beobachtete Quadrupolaufspaltung wäre dann nur eine mittlere, populationsgewichtete Kopplung, die aus den Beiträgen der einzelnen Interaktionen und Zustände resultiert und der beobachtete Temperaturverlauf dann konsequenterweise das Resultat der Temperaturabhängigkeit des Populationsensembles. Auch die, in der CD-spektroskopischen Untersuchung beobachtete, massive konformationelle Veränderung unter Verlust jeglicher helikaler Uniformität (siehe Abbildung 4.8) muss in diese Überlegungen miteinbezogen werden. Mit zunehmendem Molenbruch an Helix-Umkehrpunkten entlang des helikalen Rückgrates und der damit verbundenen Abnahme der Persistenzlänge, ist zwangsläufig auch eine Abnahme des Ordnungsgrades des Systems verknüpft und damit einhergehend auch eine Abnahme der Quadrupolaufspaltung. Natürlich ist es genauso gut möglich, dass Transformationen verschiedener Phasenmorphologien, mit verschiedenen Ordnungsgraden maßgebend für den beobachteten Verlauf sind und ebenso, dass ein Zusammenspiel mehrerer oder auch aller beschriebenen Effekte verantwortlich ist.

Ogleich keiner der oben beschriebenen Einflüsse im Rahmen der vorliegenden Dissertation untersucht werden konnte, stellte sich trotzdem die Frage, ob der Effekt nutzbar gemacht werden kann und es somit in Analogie zu **PPA-L-Abs** auch in LLC-Phasen von **PPA-L-Phe** möglich ist, mehrere *Alignment*-Tensoren innerhalb einer

Probe zu messen. Im Idealfall sollte es so sogar möglich sein, drei verschiedene Tensoren innerhalb einer Probe zu messen. Um dies zu überprüfen, wurden die Enantiomere von IPC 73 in LLC-Phasen von **PPA-L-Phe** vermessen. Vor der eigentlichen Messung der Analyt-Kopplungen wurde zunächst für jede Probe die Quadrupolaufspaltung in Abhängigkeit der Temperatur gemessen, da Auftreten und Verlauf der Temperaturdomänen deutlich von der Konzentration abhängen.

Wie aus Abbildung 4.47 anhand der CLIP-HSQC-Spektren aus der MTD ersichtlich, ist die Spektrenqualität auch in LLC-Phasen von **PPA-L-Phe** äußerst befriedigend.

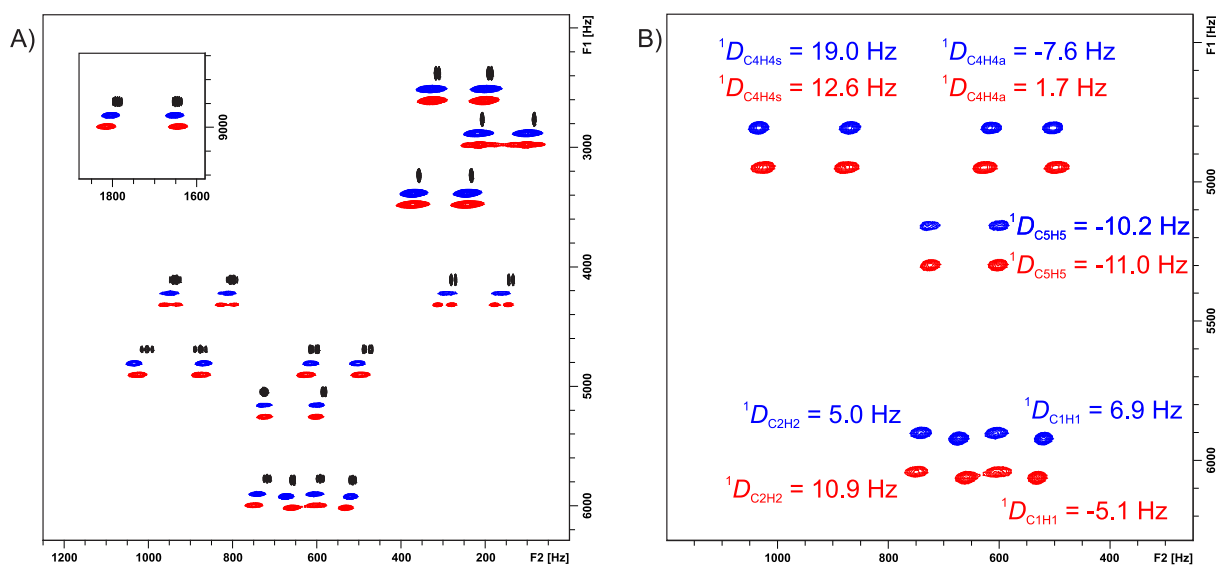


Abbildung 4.47 Ausschnitte aus 500 MHz  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC Spektren (300 K). A) Superposition von (-)-IPC in isotroper Lösung (schwarz), (-)-IPC in einer LLC-Phase von **PPA-L-Phe** (blau, poly-31-1-44; 20.4 % (w/w),  $\Delta v_Q = 65$  Hz) und (+)-IPC in einer LLC-Phase von **PPA-L-Phe** (rot, poly-31-1-46, 17.8 % (w/w),  $\Delta v_Q = 65$  Hz). B) Ausgewählte Kopplungen (Farbcodierungen wie oben).<sup>[202]</sup>

Die Kopplungen lassen sich auch in diesem Alignment-Medium mit hoher Genauigkeit auswerten und die Unterschiede in den Kopplungen der Enantiomeren von IPC sind mit dem unbewaffneten Auge gut ersichtlich (Abbildung 4.47B). Es wurden in der obigen Abbildung nur Messungen innerhalb der MTD gezeigt, da kein Spektrenpaar innerhalb der anderen Domänen vorhanden war, in denen sich die Quadrupolaufspaltungen in einem ähnlichen Bereich bewegen. Für die untenstehenden Übersichten der Kopplungen innerhalb der verschiedenen Domänen wurde daher immer mithilfe des Quotienten der Quadrupolaufspaltung auf die Quadrupolaufspaltung der LLC-Phase mit dem (-)-Enantiomer normiert (siehe Abbildung 4.48).

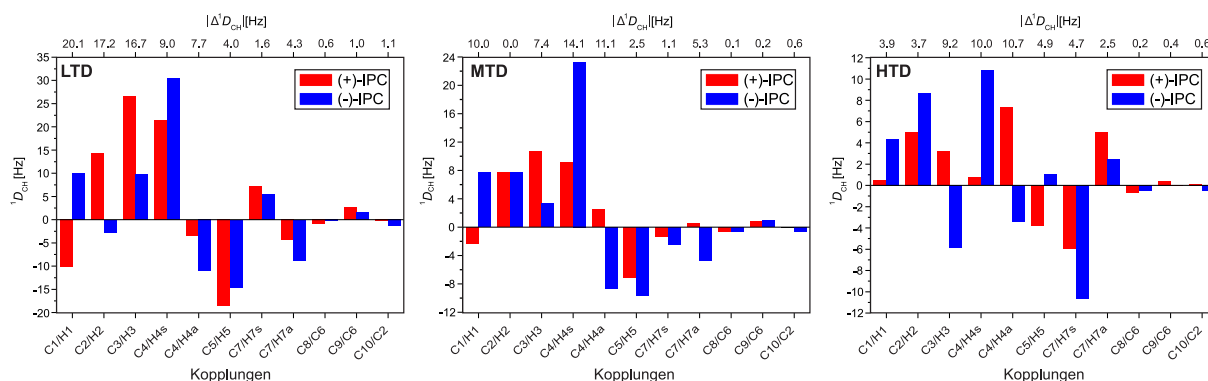


Abbildung 4.48 Balkendiagramm der Kopplungen von (+)-IPC in einer LLC-Phase von **PPA-L-Phe** (rot, poly-**31-1-42**, 16.1 % (w/w);  $\Delta v_Q(\text{LTD}, 288 \text{ K}) = 92 \text{ Hz}$ ;  $\Delta v_Q(\text{MTD}, 303 \text{ K}) = 31 \text{ Hz}$ ;  $\Delta v_Q(\text{HTD}, 316 \text{ K}) = 23 \text{ Hz}$ ) und (-)-IPC in einer LLC-Phase von **PPA-L-Phe** (blau, poly-**31-1-43**, 19.8 % (w/w);  $\Delta v_Q(\text{LTD}, 274 \text{ K}) = 142 \text{ Hz}$ ;  $\Delta v_Q(\text{MTD}, 297 \text{ K}) = 51 \text{ Hz}$ ;  $\Delta v_Q(\text{HTD}, 312 \text{ K}) = 39 \text{ Hz}$ ). Die Kopplungen von (+)-IPC wurden jeweils auf das Verhältnis der Quadrupolaufspaltungen normiert. Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben.<sup>[202]</sup>

In allen drei Domänen findet eine ausgeprägte Enantiomerendifferenzierung statt, wobei diese Differenzierungen quantitativ und qualitativ verschieden sind. Unterschiede zwischen den Domänen sind, neben den durch die verschiedenen Quadrupolaufspaltungen nur verzerrt wahrnehmbaren Differenzen in der Kopplungsgröße, auch bezüglich des Vorzeichens einiger Kopplungen zu erkennen. Beispielsweise weist die Kopplung C2/H2 in der LTD ein unterschiedliches Vorzeichen für die beiden Enantiomere auf, während dies für die beiden anderen Domänen nicht der Fall ist. Für die Kopplung C7/H7a wird in der LTD für beide Enantiomere ein negatives Vorzeichen gefunden, wohingegen die Kopplungen in der HTD beide ein positives Vorzeichen aufweisen. In der MTD unterscheiden sich die Kopplungen in ihren Vorzeichen. Vor allem in den Kopplungen der HTD sind weitere Unterschiede zu den beiden anderen Domänen zu finden.

Die zugehörigen Korrelationen der experimentellen Kopplungen mit den, aus den *Alignment-Tensoren* zurückgerechneten, Kopplungen sind in Abbildung 4.49 gezeigt. Für beide Enantiomere werden in allen drei Temperaturdomänen hohe Übereinstimmungen zwischen berechneten und experimentellen Kopplungen erhalten, was die Eignung aller drei Domänen als Alignment-Medium belegt.

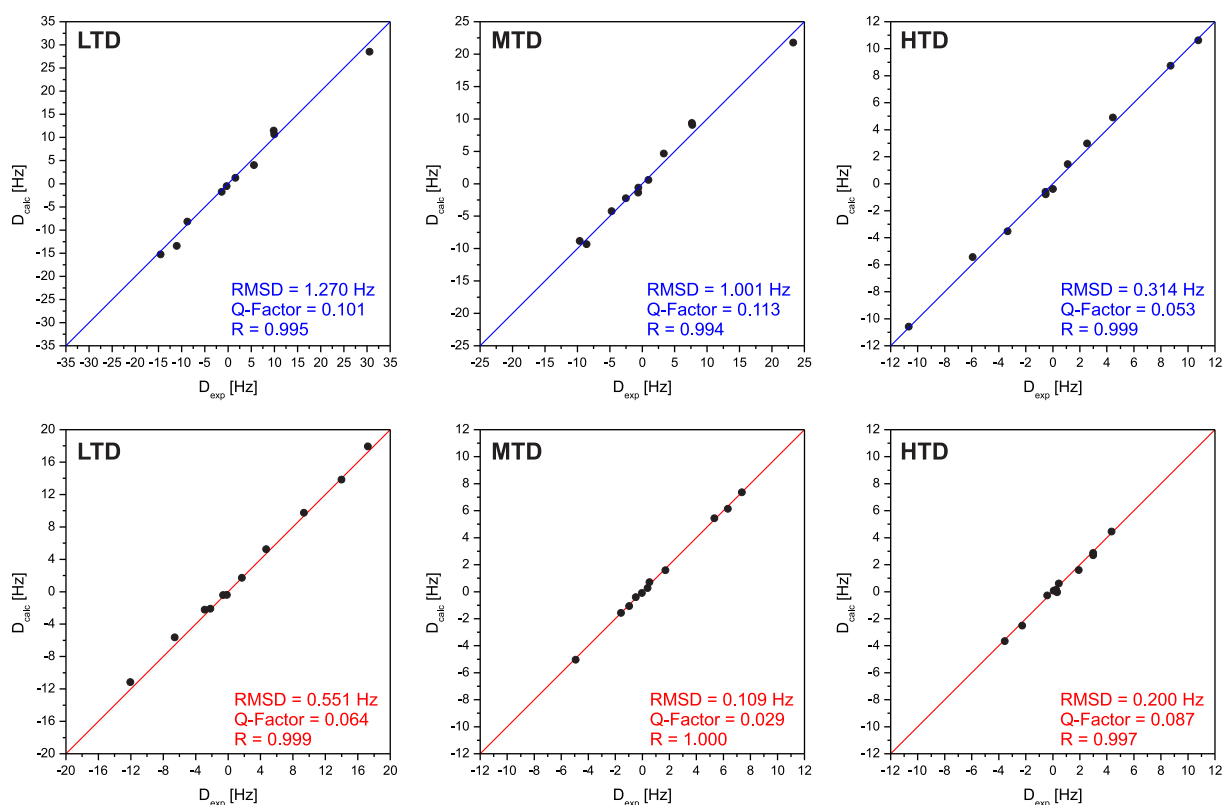


Abbildung 4.49 Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{\text{calc}}$  für die temperaturabhängigen Messungen der Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von **PPA-L-Phe** in  $\text{CDCl}_3$ . Obere Reihe: (-)-IPC (blau, poly-**31-1-43**; 19.8 % (w/w)). Untere Reihe: (+)-IPC (rot, poly-**31-1-42**; 16.1 % (w/w)).<sup>[202]</sup>

Die erhaltenen Tensoren wurden im Folgenden durch Berechnung des **GCB**-Wertes miteinander verglichen. Zum einen wurden homochirale Inter-Domänen-Vergleiche durchgeführt, das heißt bei einem gegebenen Enantiomer die Orientierung innerhalb der drei Domänen miteinander verglichen. Hieraus können Rückschlüsse auf die Verschiedenheit der orientierenden Eigenschaften der Domänen gezogen werden (Ausmaß der Orthogonalität). Außerdem wurden durch heterochirale Intra-Domänen-Vergleiche, das enantiodifferenzierende Vermögen der verschiedenen Domänen quantifiziert. Abbildung 4.50 illustriert den Sachverhalt und präsentiert relevante **GCB**-Werte. Während die Tensoren im homochiralen Inter-Domänen-Vergleich zwischen LTD und MTD für beide Enantiomere nur eine geringe Unterschiedlichkeit aufzeigen, sind die Unterschiede für die jeweiligen Vergleiche mit der HTD wesentlich ausgeprägter (jeweils die gestrichelten Doppelpfeile). Dies ist insofern nachvollziehbar, als dass schon anhand des weiter oben bestimmten Vorzeichens der quadrupolaren Kopplungen in den jeweiligen Bereichen, eine große

Verschiedenheit zwischen HTD und den beiden anderen Domänen nachgewiesen werden konnte.

Im heterochiralen Intra-Domänen Vergleich, also der Quantifizierung des enantiodifferenzierenden Vermögens für die Enantiomere des IPCs innerhalb der jeweiligen Domänen, konnten in allen drei Domänen signifikante Unterschiede der Orientierungen der beiden Enantiomere bestimmt werden (jeweils durchgezogene Doppelpfeile). Diese Unterschiede sind in der LTD am schwächsten ausgeprägt. Etwas stärker ist das enantiodifferenzierende Vermögen innerhalb der MTD. Die deutlichsten Unterschiede konnten jedoch zwischen den Tensoren in der HTD gefunden werden.

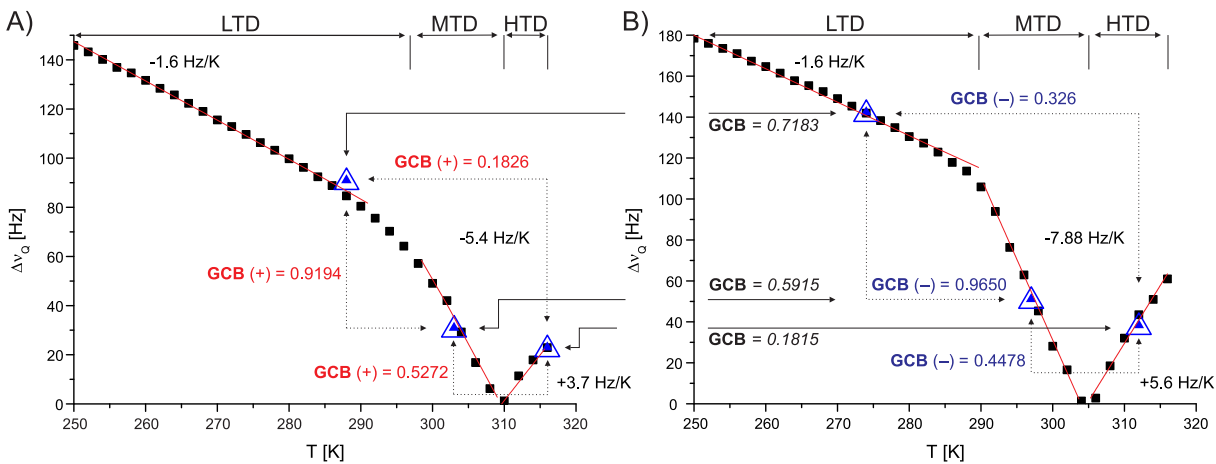


Abbildung 4.50 Temperaturabhängige Messungen der Quadrupolaufspaltung der LLC-Phasen von **PPA-L-Phe** in  $\text{CDCl}_3$ . A) (+)-IPC (poly-**31-1-42**; 16.1 % (w/w)). B) (-)-IPC (poly-**31-1-43**; 19.8 % (w/w)). Blaue Dreiecke markieren die Punkte an denen CLIP-HSQC-NMR-Spektren aufgenommen wurden und RDC-Analysen durchgeführt wurden. Gepunktete Pfeile zeigen die **GCB**-Werte der homochiralen Inter-Domänen-Vergleiche an, durchgezogene Pfeile zeigen die heterochiralen Intra-Domänen-Vergleiche an.<sup>[202]</sup>

Im Mittel über alle durchgeführten Messungen ergeben sich die in Tabelle 4.5 gezeigten **GCB**-Werte (für die einzelnen **GCB**-Werte siehe Tensoren Matrix in Tabelle 7.106 im Anhang).

Tabelle 4.5 Mittlere **GCB**-Werte der Alignment-Tensoren der Enantiomere von IPC in LLC-Phasen von **PPA-L-Phe**.

Domänen- vergleich	GCB Homochiral		Domäne	GCB Heterochiral
	(+)-IPC	(-)-IPC		
LTD/MTD	$0.9476 \pm 0.0199$	$0.9807 \pm 0.0168$	LTD	$0.6945 \pm 0.0238$
LTD/HTD	0.1826	$0.4380 \pm 0.0188$	MTD	$0.6330 \pm 0.0386$
MTD/HTD	$0.4560 \pm 0.0513$	$0.5345 \pm 0.0969$	HTD	$0.2110 \pm 0.0295$

---

Die Werte beweisen, dass es innerhalb von LLC-Phasen von **PPA-L-Phe**, wie in denen von **PPA-L-Abs**, möglich ist durch simple Temperaturveränderung mehrere unterschiedliche Datensätze zu messen. Dass jedoch ausgerechnet innerhalb der HTD die Enantiodifferenzierung am stärksten ist, ist sehr verwunderlich. Lässt doch das CD-Spektrum in diesem Temperaturbereich darauf schließen, dass keinerlei helikale Überstruktur des Polymeren mehr vorhanden ist, bzw. links- und rechtsgängige Helix-Abschnitte im gleichen Maße entlang des Rückgrats populierte vorliegen. In diesem Fall wären die stereogenen Zentren in den Seitenketten die einzigen stereogenen Elemente. Das lässt den Rückschluss zu, dass nicht nur die uniforme Helix als stereogenes Element für eine enantiodifferenzierende Wirkung verantwortlich ist, sondern auch das Chiralitätszentrum der verwendeten Aminosäure. Es scheint, als stünden die beiden Effekte im gegenseitigen Einfluss, der sich im vorliegenden Fall destruktiv auswirkt. In der LTD, in der neben den Chiralitätszentren der Seitengruppen auch helikale Chiralität vorliegt, ist somit das enantiodifferenzierende Vermögen schwächer als in der HTD, in der die Helizität ausgeschaltet ist und nur noch das Chiralitätszentrum der Aminosäure als stereogenes Element verbleibt. Diese Hypothese wird gestützt durch die Beobachtungen bei **PPA-L-Val** und **PPA-L-Abs**. Bei **PPA-L-Val** wurde eine noch stärkere Enantiodifferenzierung für IPC beobachtet als im HTD für **PPA-L-Phe**. Ein Vergleich der CD-Spektren zeigte, dass die Helizität der beiden Polymere entgegengesetzt ist. Es wäre dann, der Argumentation folgend, für **PPA-L-Val** auf ein kooperatives Zusammenspiel zwischen Gangrichtung der Helix und Absolutkonfiguration des stereogenen Zentrums in der Seitenkette zu schließen. Bei **PPA-L-Abs** ist es möglich durch Temperaturveränderung die Gangrichtung der Helix zu invertieren. Durch eine zu starke Orientierung konnte jedoch leider kein Vergleich der beiden Gangrichtungen anhand von IPC gezogen werden. Es wurden dafür die Enantiomere von  $\alpha$ -Pinen in beiden Konformationen des Polymers vermessen. Auch in diesem Fall zeigt sich, dass die Enantiodifferenzierung signifikant größer ist, wenn die Gangrichtung gleich der von **PPA-L-Val** ist. Trifft dies alles zu, so gilt: bei s-konfigurierter Aminosäure und rechtsgängiger Helix (positiver Cotton-Effekt) liegt eine synergistische Beeinflussung der Effekte vor (*matched pair*), die Enantiodifferenzierung ist hoch. Entsprechend liegt bei gleicher Absolutkonfiguration

---

der Aminosäure, aber linksgängiger Helix (negativer Cotton-Effekt) eine destruktive Beeinflussung vor (*mismatched pair*) und die Enantiodifferenzierung ist schwächer.

#### 4.2.1.6 LLC-Phasen der DMSO-löslichen Polymere

Analog dem Vorgehen, dass bei den zuvor vorgestellten Polymeren angewandt wurde, sollte auch für die DMSO-löslichen Polymere poly-**34** und poly-**35** (Schema 4.19 auf Seite 83) zunächst die kritische Konzentration bestimmt werden. Die Hoffnung, dass flüssig-kristallines Verhalten auch in dem polaren Lösungsmittel DMSO beobachtet werden kann, erfüllte sich jedoch nicht. Es wurde zunächst von poly-**34** eine Lösung in DMSO mit einer Konzentration von  $c = 16.6 \text{ \% (w/w)}$  (poly-**34**-1-47) angesetzt und ein  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Als interner Lock-Standard wurde in diesem Fall eine Benzol-Kapillare verwendet, da so zum einen keinerlei Störsignale im Bereich der DMSO-Resonanz zu erwarten sind und zum anderen eine hohe Signalintensität aufgrund der sechs Deuteronen gewährleistet ist. Es konnte jedoch keine Quadrupolaufspaltung detektiert werden, weswegen sukzessive aufkonzentriert wurde (für genaue Zusammensetzung der Proben siehe Tabelle 6.5, Einträge 47 – 49). Ab einer Konzentration von  $c = 25.1 \text{ \% (w/w)}$  war die Lösung jedoch gesättigt, sodass an diesem Punkt die Versuche zu poly-**34** abgebrochen werden mussten.

Ähnlich ist die Sachlage für poly-**35**. Auch hier wurden Lösungen im Bereich von  $c = 16.6 \text{ \%}$  bis  $26.4 \text{ \% (w/w)}$  (für genaue Zusammensetzung der Proben siehe Tabelle 6.5, Einträge 50 – 52) untersucht und auch hierbei konnte keine Quadrupolaufspaltung in den durchgeführten NMR-Untersuchungen detektiert werden. Auch ein Abkühlen der Lösung brachte keinen Erfolg. Da poly-**35** ebenfalls eine Löslichkeit in Chloroform aufweist, wurden außerdem auch Mischungen von Chloroform und DMSO untersucht, doch auch diese wiesen keine Flüssigkristallinität auf (für genaue Zusammensetzung der Proben siehe Tabelle 6.5, Einträge 53 und 54), sodass auch für poly-**35** festgehalten werden muss, dass es nicht möglich war eine DMSO-haltige LLC-Phase herzustellen.



#### 4.2.2 Gele

Wie bereits in Kapitel 4.1.2 beschrieben, konnten die durch quervernetzende Homopolymerisation hergestellten Gele des Typs *cl*-poly-5-co-37 aufgrund von Rissbildung während des Quellens nicht auf ihre Orientierungseigenschaften hin untersucht werden. Die Gele des Typs *cl*-72-co-poly-5-co-37 (PPA@PS), die durch Copolymerisation mit Styrol 72 hergestellt wurden, wiesen hingegen die erwünschte Stabilität auf. Der Quervernetzungsgrad dieser Gele ist bestimmt durch die Konzentration des eingesetzten Poly(acetylen) (welches als Makroquervernetzer fungiert) in Styrol und über dessen copolymere Zusammensetzung. Es wurden Gele hergestellt deren Quervernetzungsgrad sich im Bereich zwischen 0.5 % und 1.1 % bewegt. Mit Quervernetzungsgrad ist an dieser Stelle der prozentuale Anteil der Poly(acetylen)-gebundenen Styryl-Einheiten gegenüber der Gesamtstoffmenge an Styrol gemeint. Dabei wurde der vollständige Umsatz dieser Einheiten angenommen. Abbildung 4.51 zeigt vier dieser Gele direkt nach der Synthese. Das erhaltene Material ist, durch das darin enthaltene Poly(acetylen), gelb gefärbt und zeichnet sich durch eine blasen- und rissfreie Beschaffenheit aus.

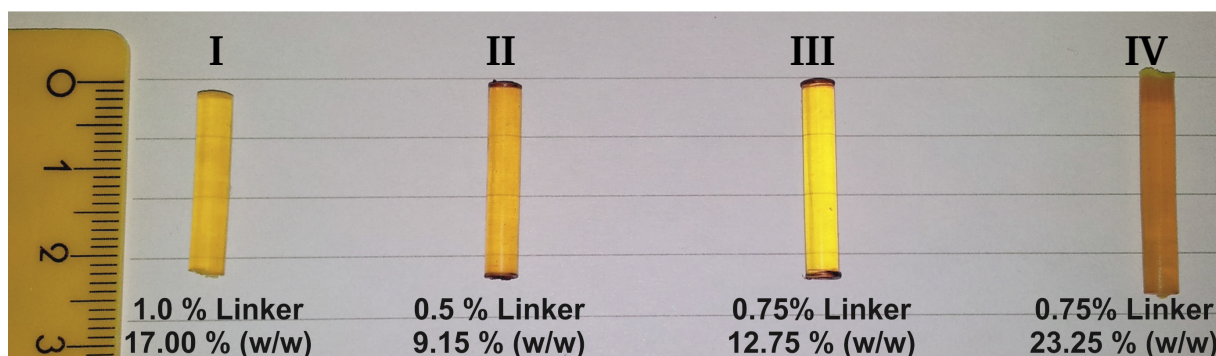


Abbildung 4.51 Vier ungequollene Gele des Typs **PPA@PS** verschiedener Zusammensetzung und Quervernetzungsgrade. Die ersten drei Gele von links nach rechts enthalten das PPA poly-5-co-37-4, das vierte Gel das PPA poly-5-co-37-5.<sup>[215]</sup>

Wie zu erkennen ist, weisen alle Gele an den Schnittflächen eine dunkle Verfärbung auf, die an dieser Stelle - mutmaßlich - druckinduziert beim Schneiden der Gele, durch Konformationsänderung des PPAs (*cis-trans*oidal zu *cis-cis*oidal, vgl. Abschnitt 2.4.2.1) entsteht. Daneben fällt auf, dass das Gel mit dem höchsten Anteil an Poly(acetylen) (IV) gegenüber den anderen Gelen eine Trübung aufweist.

Die Gelstäbchen von circa einen Zentimeter Länge wurden in einem NMR durch Zugabe von THF- $d_8$  zum Quellen gebracht. Abbildung 4.52 zeigt die Gele nach 14-tägiger Quelldauer. Neben der annähernden Verdopplung der Länge fällt deutlich die Unbeständigkeit des Gels (IV) mit dem höchsten Anteil an PPA auf. Hierfür kommen zwei mögliche Ursachen in Frage. Zum einem kann der, im Vergleich zu den anderen drei Gelen, hohe Anteil an PPA für diesen Effekt sorgen, sodass eine Konzentrationsobergrenze des PPA-Anteils existieren muss, die zwischen 17.00 % (w/w) und 23.25 % (w/w) liegt. Der andere Grund könnte den realen Quervernetzungsgrad betreffen. Der, in den Abbildungen, angegebene Grad der Vernetzung ist ungeprüft und nur unter der Annahme haltbar, dass alle im PPA enthaltenen Styryl-Einheiten bei der Quervernetzung umgesetzt wurden. Es ist möglich, dass dies nicht der Fall ist und ein quellstabiles Gel erst ab einem bestimmten kritischen Quervernetzungsgrad entsteht. Da das für die drei stabilen Gele verwendete PPA (poly-5-co-37-4; 5 : 37 = 5 : 1) einen höheren comonomeren Anteil an quervernetzbaaren Styryl-Einheiten aufweist als das vierte, instabile Gel (poly-5-co-37-5; 5 : 37 = 6 : 1), könnte es sein, dass es auch einen kritischen Anteil an Comonomer 37 gibt, der zu Poly(acetylenen) führt, die als Makroquervernetzer geeignet sind.

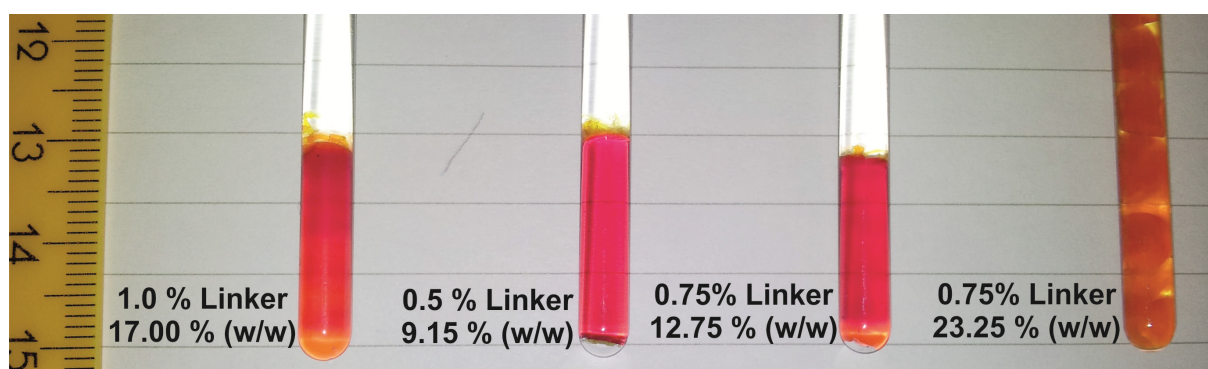


Abbildung 4.52 Vier Gele verschiedener Zusammensetzungen und Quervernetzungsgrade des Typs **PPA@PS** im gequollenen Zustand (THF- $d_8$ ). Die ersten drei Gele von links nach rechts enthalten das PPA poly-5-co-37-4, das vierte Gel das PPA poly-5-co-37-5.<sup>[215]</sup>

Neben den eben erörterten Sachverhalten ist auch die Farbänderung der gequollenen Gele gegenüber dem trockenen Zustand auffällig. Dieser interessante Effekt lässt auf die, während des Quellens wirkenden, Scherkräfte schließen. Die bereits besprochene drucksensitive Konformationsänderung der im Gel enthaltenen

PPAs sorgt auch hier für eine Verfärbung, die an den Enden des Polymerstäbchens, an denen das Lösungsmittel als erstes eindiffundiert, beginnt und sich mit fortlaufenden Aufquellen durch das gesamte Gelstäbchen zieht.

Die Wahl von THF- $d_8$  als Lösungsmittel erfolgte aus zweierlei Gründen. Zum einen ist aus der Literatur bekannt, dass für **PS**-Gele bei einem gegebenen Analyten, im Vergleich verschiedener Lösungsmittel, die Kopplungen im Mittel in THF am größten sind.<sup>[55]</sup> Dies ist vor allem in Hinblick auf die Fehlerbehaftung der ausgemessenen Kopplungskonstanten sehr wichtig. Je größer die Kopplung, desto kleiner die relativen Fehler und damit auch desto größer die Genauigkeit. Der andere Grund für die Lösungsmittelwahl ist der prochirale Charakter der Deuterium-Positionen im Molekül. Diese, in achiraler Umgebung enantiotopen Positionen, werden innerhalb eines chiralen Mediums diastereotop. Das Lösungsmittel kann somit als Sonde für die Chiralität des Gels fungieren. Abbildung 4.53 verdeutlicht dieses Prinzip.

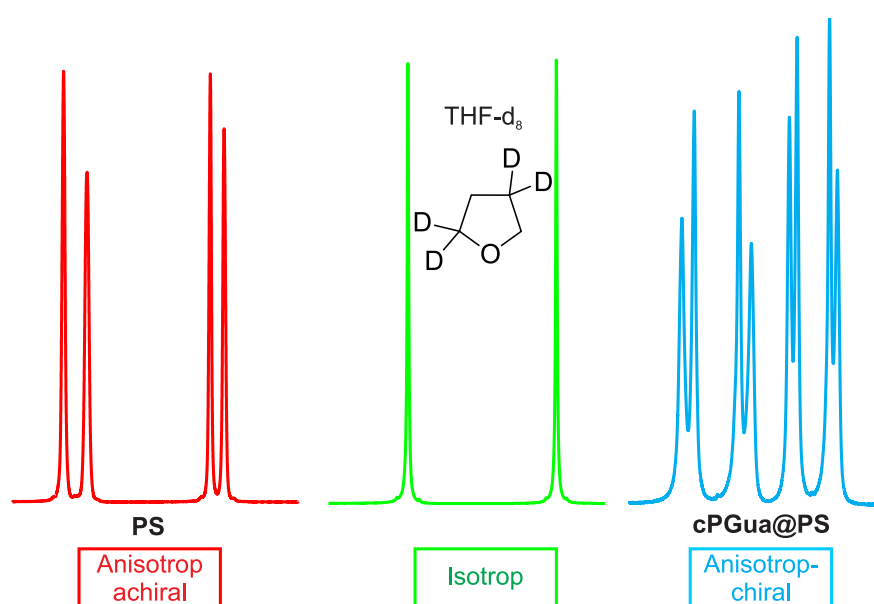
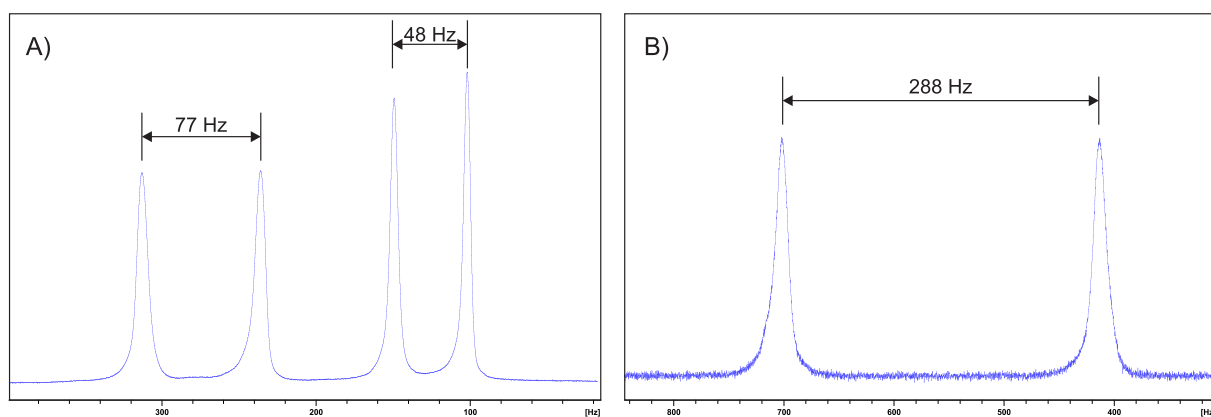


Abbildung 4.53 Ausschnitte aus  $^2\text{H}$ -NMR-Spektren von THF- $d_8$  in verschiedenen Umgebungen.<sup>[67]</sup>

In isotroper Umgebung resultieren für die beiden Deuterium-Positionen jeweils ein Singulett (grün), die innerhalb eines gequollenen **PS**-Gels durch die Quadrupolaufspaltung jeweils zu einem Dublett aufgespalten sind (rot). Ist die Umgebung - anders als in reinem **PS** - nicht achiral, sondern chiral, so spaltet jedes Deuteron mit unterschiedlicher Kopplungsgröße auf, sodass insgesamt acht Linien resultieren.<sup>[67]</sup> Folglich kann die Anwesenheit von acht Linien als Beweis für den

chiralen Charakter des Alignment-Mediums angesehen werden. Das im Beispiel gezeigte Spektrum wurde in anisotroper Umgebung des in Abschnitt 2.4.1 vorgestellten, **cPGua@PS** aufgenommen (Abbildung 2.8B).<sup>[67]</sup>

Ein exemplarisches Beispiel eines Deuterium-Spektrums in den Gelen des oben beschriebenen der oben beschriebenen Polymeren ist in Abbildung 4.54A gezeigt. Es zeigten sich jedoch nicht wie erhofft acht Linien, sondern nur vier, was zunächst dafür spricht, dass die induzierte Diastereotopie nicht ausreichend große ist. Jedoch fällt auf dass die Tieffeld-verschobenen Deuteronen bei erhöhter Linienbreiter deutlich weniger intensiv erscheinen. Eine Erklärung für diese Beobachtung könnte die folgende sein: Es sind acht Linien, die sich auf Grund der paarweisen spektralen Nähe, in Folge der geringen Unterschiede der Quadrupolkopplung, jeweils paarweise unter einer Einhüllenden verbergen, sodass nur vier Linien aufgelöst sind. Die Unterschiede in der Quadrupolkopplung sind für die Hochfeld-Deuteronen größer als für die Tieffeld-Deuteronen und so erschienen die Signale breiter und die Einhüllende somit in der Intensität geringer. Natürlich ist diese Diskussion der relativen Signalintensitäten nur spekulativer Natur, jedoch liefert sie zumindest eine Erklärung für den beobachteten Sachverhalt.



Ein Deuterium-Spektrum desselben Gels ist zum Vergleich in Abbildung 4.54B nochmals für  $\text{CDCl}_3$  abgebildet. Es zeigt sich eine vielfach größere Quadrupolaufspaltung, obgleich alle weiteren Parameter identisch sind.

Um die vermutete enantiodifferenzierende Wirkung der hergestellten Gele weiter zu untersuchen, wurden erneut die Enantiomere des IPCs als Analyten vermessen.

Abbildung 4.55A zeigt die dabei erhaltene Spektrenqualität. Abgesehen von den gekennzeichneten Lösungsmittelrestsignalen und den für **PS**-Gele typischen Tieffeld-Signalen, die zum einen der **PS**-Matrix und zum anderen dem unverbrauchten Styrol zuzuschreiben sind, sind keinerlei störenden Restsignale des Mediums erkennbar. Außerdem sind die Signalbreiten ausreichend schmal, sodass eine hohe Genauigkeit bei der Auswertung gegeben ist.

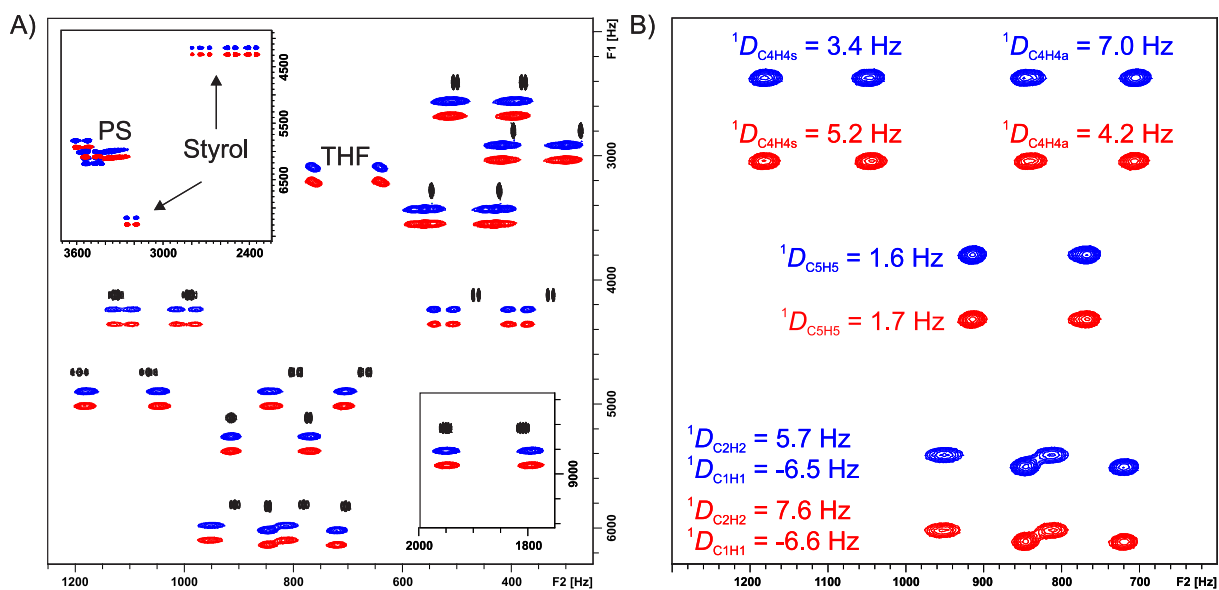


Abbildung 4.55 Ausschnitte aus 500 MHz  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ -CLIP-HSQC Spektren (300 K). A) Superposition von (-)-IPC in isotroper Lösung ( $\text{CDCl}_3$ , schwarz), (-)-IPC in einem in  $\text{THF-d}_8$  gequollenem Gel des Typs **PPA@PS** (blau,  $\Delta\nu_Q = 74 \text{ Hz}$ , *c*-**72-co-poly-5-co-37-4-1-1**) und, (+)-IPC in einem in  $\text{THF-d}_8$  gequollenem Gel des Typs **PPA@PS** (rot,  $\Delta\nu_Q = 72 \text{ Hz}$ , *c*-**72-co-poly-5-co-37-4-1-2**). B) Ausgewählte Kopplungen (Farbcodierungen wie oben).<sup>[215]</sup>

Die Unterschiede zwischen den Enantiomeren sind für einige Kopplungen in Abbildung 4.55B anhand eines Spektren-Ausschnitts gezeigt. Diese sind jedoch wesentlich schwächer ausgeprägt als es für die, in den vorherigen Kapiteln präsentierten LLC-Phasen, der Fall war. Eine Übersicht über alle gemessenen Kopplungen für (+)-IPC und (-)-IPC sind in Abbildung 4.56 gezeigt. Hierbei zeigt sich nochmals deutlich, dass die Differenzen zwischen den beiden Enantiomeren nur gering sind. Jedoch sind trotzdem einige Kopplungen vorhanden bei denen diese Unterschiede eine signifikante Größe aufweisen (z.B. C4/H4a).

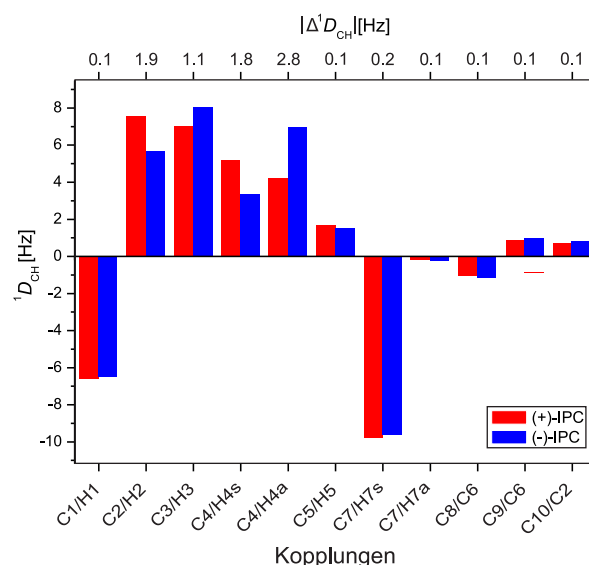


Abbildung 4.56 Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-IPC in einem in THF- $d_8$  gequollenem Gel des Typs **PPA@PS** (blau,  $\Delta\nu_Q = 74$  Hz, *cl*-**72-co-poly-5-co-37-4-1-1**) und, (+)-IPC in einem in THF- $d_8$  gequollenem Gel des Typs **PPA@PS** (rot,  $\Delta\nu_Q = 72$  Hz, *cl*-**72-co-poly-5-co-37-4-1-2**). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben.<sup>[215]</sup>

Die aus den Tensoren mithilfe von hotFCHT zurückgerechneten Kopplungen, wurden mit den experimentellen Werten korreliert. Die erhaltenen Auftragungen sind samt zugehöriger Gütekriterien in Abbildung 4.57 gezeigt.

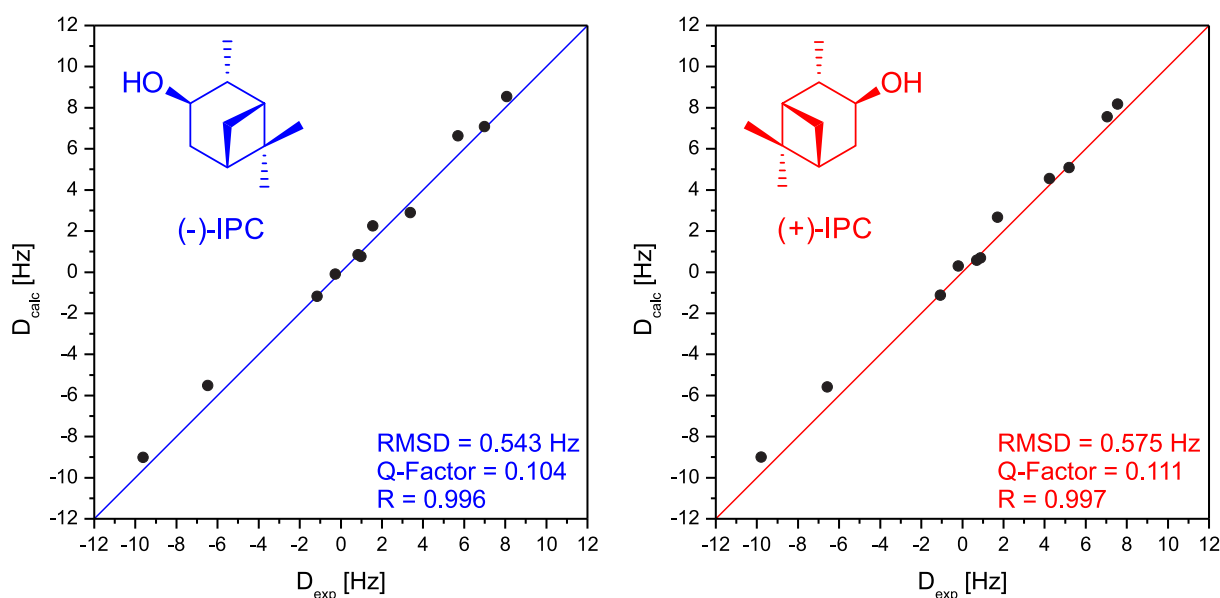


Abbildung 4.57 Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$  für (-)-IPC in einem in THF- $d_8$  gequollenem Gel des Typs **PPA@PS** (blau,  $\Delta\nu_Q = 74$  Hz, *cl*-**72-co-poly-5-co-37-4-1-1**) und (+)-IPC in einem in THF- $d_8$  gequollenem Gel des Typs **PPA@PS** (rot,  $\Delta\nu_Q = 72$  Hz, *cl*-**72-co-poly-5-co-37-4-1-2**).<sup>[215]</sup>

---

Für beide Enantiomere werden gute Korrelationen erhalten, sodass diese neuartigen Gele des Typs **PPA@PS** als geeignet zur RDC-basierten Strukturanalyse angesehen werden können. Der Tensoren-Vergleich aller durchgeführten Messungen (siehe für eine Übersicht der gemessenen Kopplungen Tabelle 7.24 bis Tabelle 7.29 im Anhang) offenbarte mit einem mittleren Wert für  $\text{GCB} = 0.9697 \pm 0.0156$  (für Einzelwerte siehe Tabelle 7.103) nur einen geringen Grad an enantio-differenzierenden Vermögen.

Da für das eingebettete Polymer aus CD-spektroskopischen Untersuchungen in Styrol der Verlust der helikalen Integrität bei der Quervernetzungstemperatur belegt werden konnte, ist dieser nur geringe Grad an Enantiodifferenzierung nicht sehr verwunderlich. Daneben ist sicherlich auch die achirale **PS**-Matrix als mindernder Faktor in Betracht zu ziehen, die sich bildlich gesprochen wie eine „Chiralitätsverdünnung“ auswirkt. Um eine Verbesserung zu erzielen, wurde die Synthese der Gele modifiziert. Es wurden die Reaktionsparameter beibehalten, die Synthese jedoch innerhalb des  $B_0$ -Feldes eines 500 MHz NMR-Spektrometers durchgeführt. Die Reaktionsmischung wurde für acht Stunden bei Raumtemperatur innerhalb des Feldes belassen, bevor die Temperatur auf 45°C erhöht wurde. Die Hoffnung hierbei war, dass die PPA-Ketten sich innerhalb des Magnetfeldes ausrichten, sodass ein höherer Ordnungsgrad innerhalb des Gels vorherrscht, der sich positiv auswirken könnte. Jedoch wiesen diese Gele mit  $\text{GCB} = 0.9663$  (*cl-72-co-poly-5-co-37-4-5*) keine wirklich höhere Enantiodifferenzierung auf.

Nachdem in den Kapiteln 4.2.1 bis 4.2.2 die neu entwickelten Alignment-Medien vorgestellt und deren Orientierungs-Eigenschaften anhand  $^2\text{H}$ -NMR-spektroskopischer Methoden, sowie RDC-Analyse einfacher Analyten charakterisiert wurden, sollen im folgenden Kapitel die Medien untereinander verglichen werden.

#### 4.2.3 Vergleiche der PPA-Alignment-Medien

In direkter Gegenüberstellung soll zunächst der Gang der kritischen Konzentration in Chloroform in Abhängigkeit vom Aminosäure-Rest beleuchtet werden. Tabelle 4.6 zeigt hierzu eine Übersicht der kritischen Konzentrationen.



Tabelle 4.6

Übersicht der kritischen Konzentration in Chloroform (300 K) der LLC-Phasen der hergestellten Poly(acetylene).

PPA-L-#	$c_{\text{krit}}$ [% (w/w)]
Ala	8.5
Abs	10.0
Val	14.0
$\alpha$ Leu	25.0
Phe	8.0

Hierbei fällt für die aliphatischen Aminosäuren auf, dass mit steigendem sterischen Anspruch des Aminosäure-Restes ein Anstieg der kritischen Konzentration verbunden ist. Wie anhand von Abbildung 4.58 zu sehen ist, folgt dieser Anstieg einem exponentiellen Gesetz. Aufgetragen ist hierbei die kritische Konzentration in Chloroform in Abhängigkeit der Anzahl an Methyl-Gruppen am  $\beta$ -Kohlenstoff der Aminosäure.

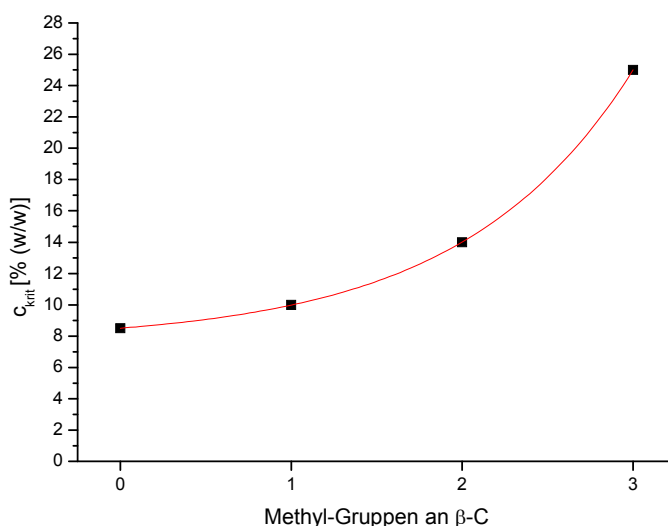


Abbildung 4.58 Abhängigkeit der kritischen Konzentration  $c_{\text{krit}}$  von der Anzahl der Methyl-Gruppen am  $\beta$ -Kohlenstoff der zur Synthese verwendeten Aminosäure.

**PPA-L-Phe** lässt sich aufgrund der Phenyl-Substituenten nicht in die obige Auftragung eingliedern. Mit der kritischen Konzentration liegt es jedoch noch vor **PPA-L-Ala**.

Unterschiede weisen auch die Temperaturabhängigkeiten der Quadrupol-aufspaltungen auf. Abbildung 4.59 zeigt eine Gegenüberstellung der LLC-Phasen der vier aliphatisch substituierten Polymere. Hierbei ist allen Polymeren der lineare Verlauf in höheren Temperaturbereichen zu Eigen. Abgesehen von **PPA-L- $\alpha$ Leu** weisen



die Verläufe in diesem Abschnitt auch sehr ähnliche Steigungen auf, was einer ebenso ähnlichen Skalierbarkeit der Orientierung in diesem Bereich gleich kommt. Dem linearen Bereich folgt im Falle von **PPA-L-Ala** und **PPA-L-Abs** ein Übergangsbereich zu einem zweiten, bei tiefen Temperaturen existenten linearen Abschnitt. Die Steigungen in diesen Abschnitten unterscheiden sich deutlich, sodass die Skalierbarkeit bei **PPA-L-Ala** mehr als doppelt so ausgeprägt ist als für **PPA-L-Abs**. Für **PPA-L-Val** ist dieser zweite Linearabschnitt nicht erkennbar. Es ist jedoch denkbar, dass der Übergangsbereich wesentlich breiter als bei den zwei zuvor genannten LLC-Phasen verläuft und bei noch tieferen Temperaturen auch hier ein zweiter linearer Abschnitt deutlich würde. Völlig unterschiedlich verhält sich **PPA-L-tLeu**. Über den gesamten untersuchten Temperaturbereich besteht eine lineare Abhängigkeit, deren Steigung mit 8.3 Hz deutlich stärker ist, als bei den drei zuvor betrachteten Polymeren.

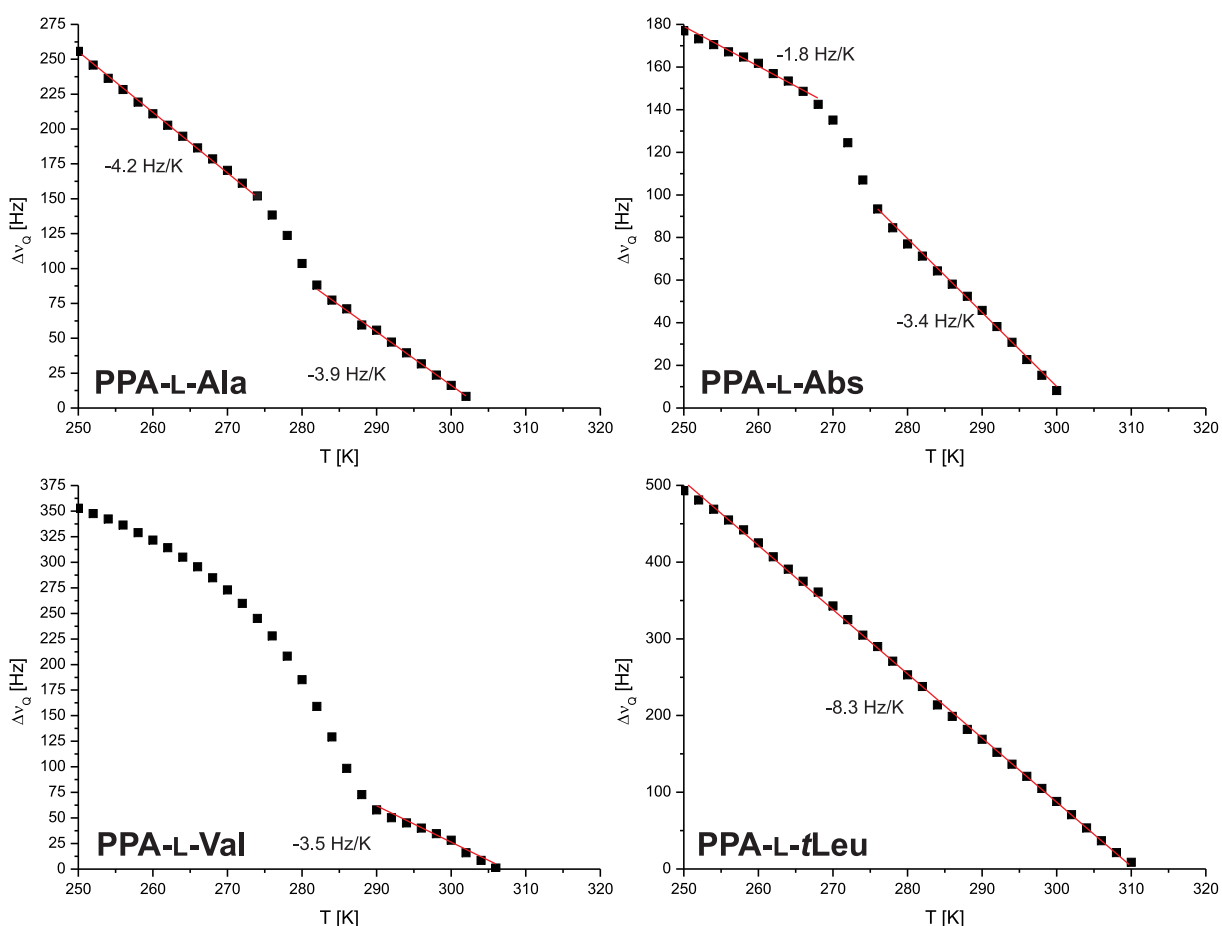


Abbildung 4.59 Übersicht der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung verschiedener LLC-Phasen in  $\text{CDCl}_3$ .

Ebenfalls stark unterschiedlich verhält sich die temperaturabhängige Quadrupolaufspaltung von **PPA-L-Phe**. Das deutliche Vorhandensein der drei Temperaturdomänen ist bei keinem der anderen Polymere so ausgeprägt. Unter Beachtung des Vorzeichens sind die Unterschiede der temperaturabhängigen Quadrupolaufspaltung noch gravierender (Vorzeichenwechsel bei **PPA-L-Phe**, konstante positive Quadrupolaufspaltung bei den anderen Polymeren).

Die Anwendung der neu entwickelten Alignment-Medien zur Messung von RDCs wurde zumeist am Beispiel der Enantiomere des IPCs durchgeführt. Um die Orientierungen der Enantiomere in den einzelnen Medien zu vergleichen, wurden die **GCB**-Werte der Tensoren untereinander berechnet (homochirale Vergleiche<sup>[204]</sup>) und deren Beträge in der untenstehenden Farbkontur-Matrix aufgetragen (siehe Abbildung 4.60). Die Darstellung als Farbkontur-Abbildung wurde hierbei aufgrund der besseren Übersicht gegenüber reinen Zahlenwerten gewählt.

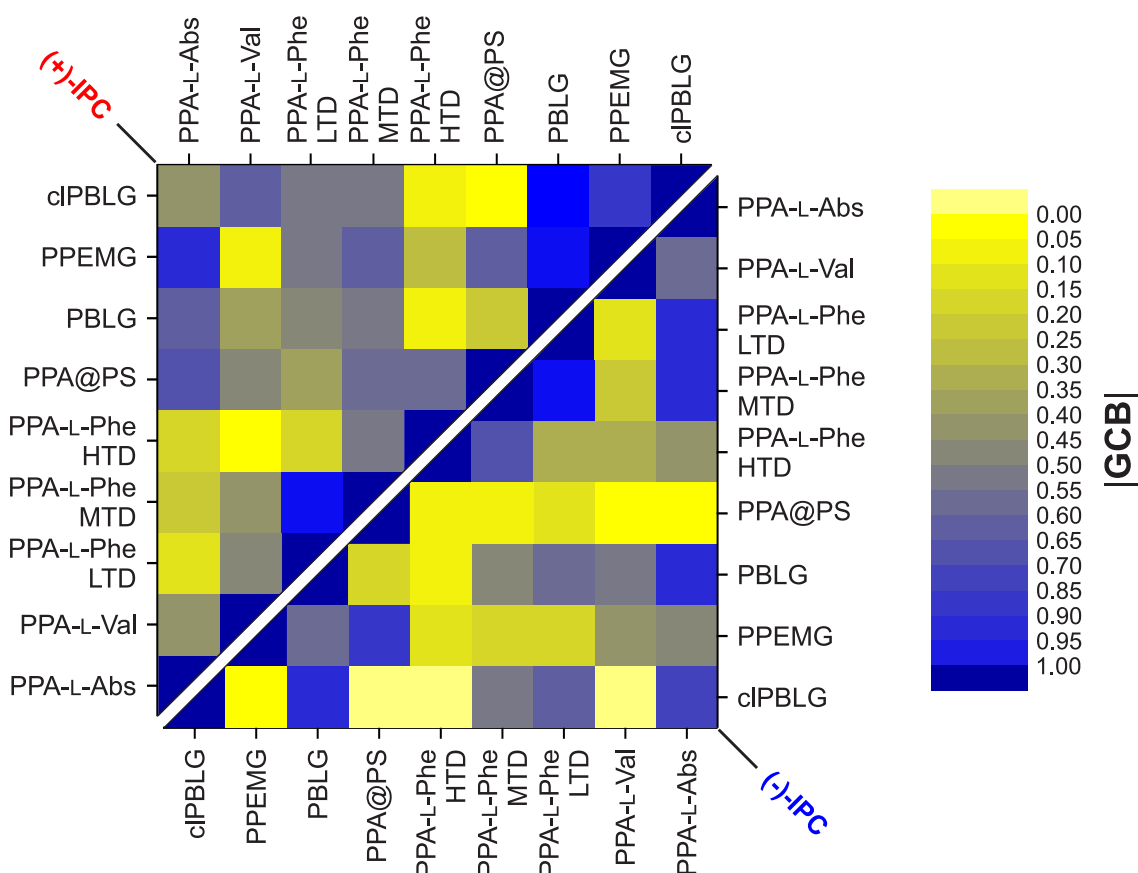


Abbildung 4.60 **GCB**-Matrix, dargestellt als Farbkontur-Abbildung, der *Alignment-Tensoren* der Enantiomere von IPC **73** in verschiedenen Alignment-Medien. Die entsprechenden Zahlenwerte befinden sich im Anhang in Tabelle 7.104 und Tabelle 7.105. cl: crosslinked; LTD: low-temperature domain; MTD: medium-temperature domain; HTD: high-temperature domain.

Aufgrund einer zu starken Orientierung war die Vermessung von IPC in **PPA-L-Ala** nicht möglich. Auch bei **PPA-L-Abs** traten bei tieferen Temperaturen starke Kopplungsartefakte auf, sodass nicht beide CD-spektroskopisch detektierten Temperatur-Regimes untersucht werden konnten und somit auch nicht in der Farbkontur-Matrix auftauchen.

Bei homochiralem Vergleich aller anderen Tensoren miteinander und mit literaturbekannten Alignment-Medien fällt auf den ersten Blick für beide Enantiomere von IPC auf, dass im Allgemeinen große Unterschiede in den Orientierungen bestehen. Vor allem Vergleiche mit **PPA@PS** zeigen dabei sehr ausgeprägte Unterschiedlichkeiten zu den anderen Polymeren. Wegen des strukturell großen Unterschieds des **PS**-Netzwerkes gegenüber den LLC-Phasen stellt dies natürlich keine große Überraschung dar. Sehr ausgeprägt sind aber auch die Unterschiede der Orientierungen im HTD-Bereich von **PPA-L-Phe** und **PPA-L-Val** gegenüber anderen Systemen. Zur Übersicht sind in Abbildung 4.61A die gemittelten **GCB**-Werte der untersuchten Alignment-Medien aus der obigen Matrix als Durchschnittswerte, in Form eines Balkendiagramms, aufgetragen. Dabei wird deutlich, dass im Mittel alle Medien, für beide Enantiomere, deutliche individuelle Orientierung induzieren.

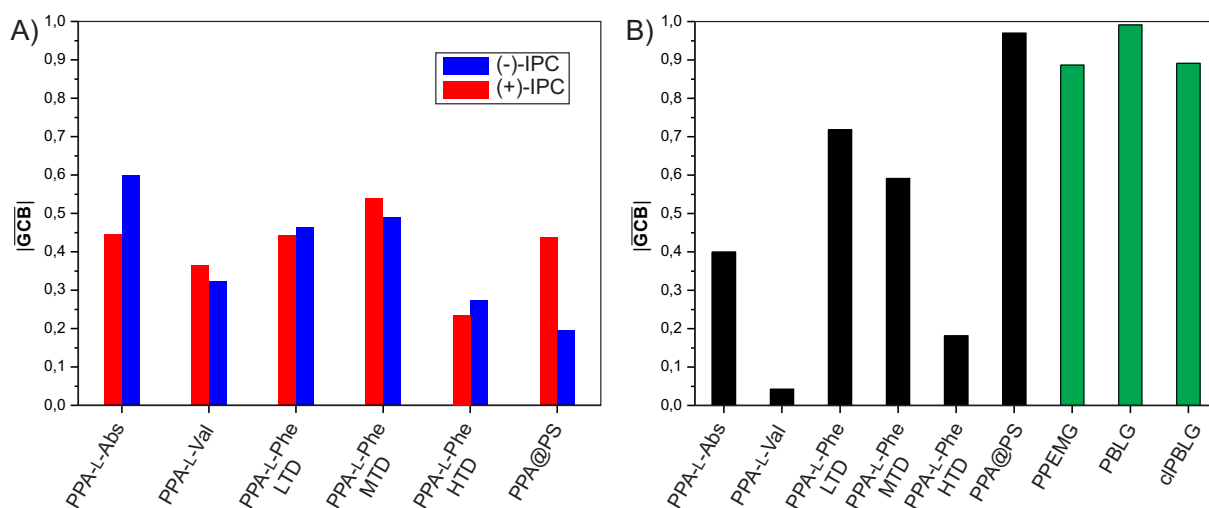


Abbildung 4.61 Mittlere **GCB**-Werte der A) homochiralen Tensorenvergleiche der Medien untereinander („Inter-Medien Vergleich“) und B) heterochiralen Tensorenvergleiche für die Enantiomere von IPC (Enantiodifferenzierung). Schwarz: vorliegenden Dissertation; Grün: Literatur.<sup>[70, 73, 104]</sup>

Auch das enantiodifferenzierende Vermögen ist für alle neu entwickelten LLC-basierten Alignment-Medien deutlich ausgeprägt (Abbildung 4.61B). Dies gilt vor allem für **PPA-L-Val**, welches die Enantiomere von IPC beinahe maximal verschieden

orientiert. Im Vergleich mit den literaturbekannten LLC-Medien **PPEMG**, **PBLG** und **clPBLG** ist das enantiodifferenzierende Vermögen aller PPA-basierten flüssigkristallinen Alignment-Medien stark überlegen. Das Gel **PPA@PS** hingegen weist nur schwache Unterschiede der *Alignment-Tensoren* auf.

Die Eignung als Alignment-Medium der vergleichsweise stark orientierenden LLC-Phasen von **PPA-L-Ala**, sowie der Tieftemperatur-Konformation von **PPA-L-Abs** wurden am Beispiel der Enantiomere von  $\alpha$ -Pinen **74** untersucht. Die Vergleiche der Alignment-Tensoren sind in der untenstehenden Farbkontur-Auftragung anhand der **GCB**-Werte aufgetragen.

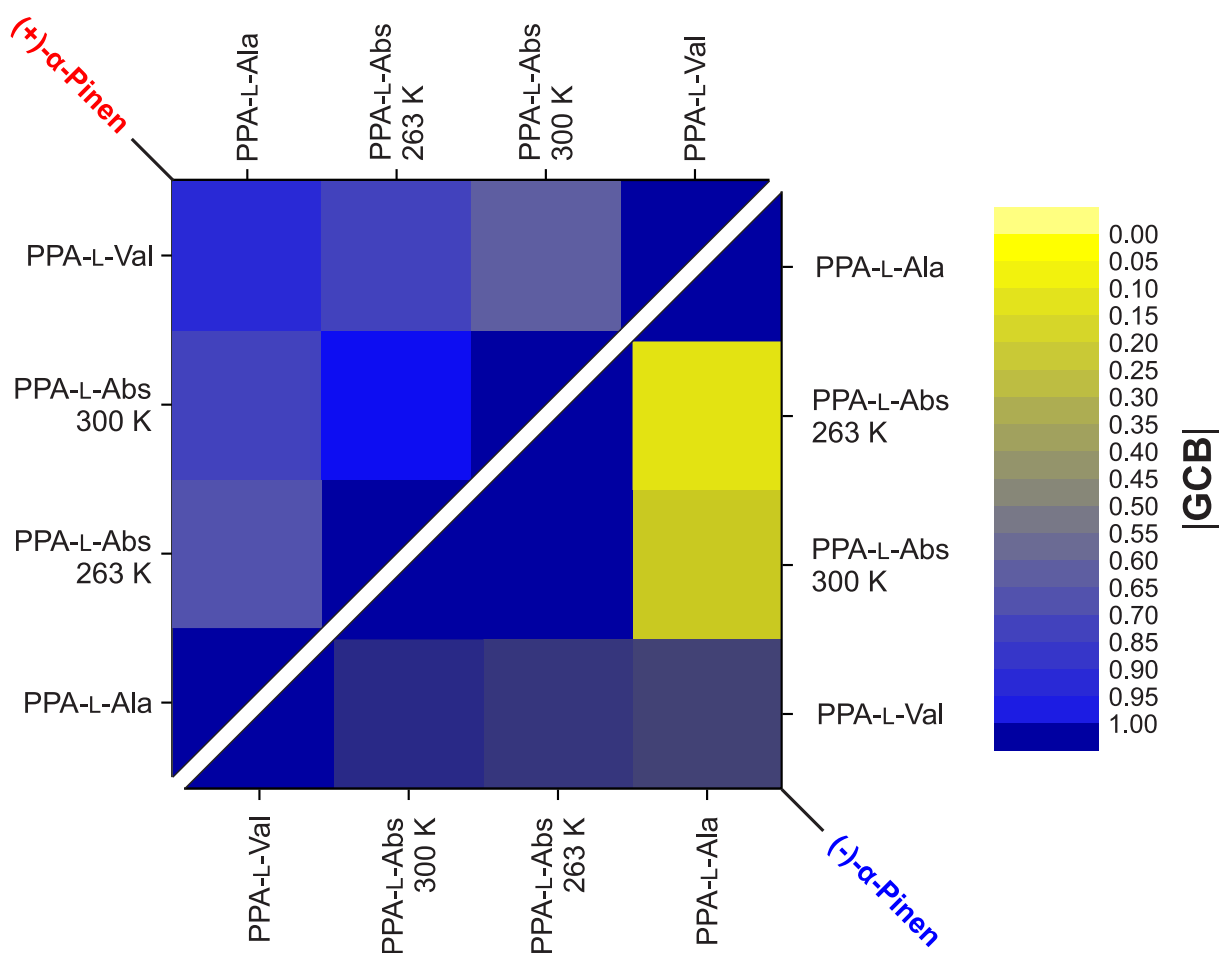


Abbildung 4.62 GCB-Matrix, dargestellt als Farbkontur-Abbildung, der *Alignment-Tensoren* der Enantiomere von  $\alpha$ -Pinen **74** in verschiedenen Alignment-Medien. Die entsprechenden Zahlenwerte befinden sich im Anhang in Tabelle 7.110 und Tabelle 7.111.

Es ist zu erkennen, dass die Unterschiede in den Orientierungen der Enantiomere in den verschiedenen Phasen bei homochiralem Vergleich in diesem Fall weniger ausgeprägt sind, als es bei der Orientierung von IPC der Fall ist. Größere

Unterschiede bestehen vor allem beim Vergleich der Orientierung des (-)-Enantiomers zwischen den LLC-Phasen von **PPA-L-Abs** und **PPA-L-Ala**. Doch auch innerhalb der anderen Medien bestehen signifikante Unterschiede der Orientierungen. Verdeutlicht wird dies anhand der Auftragung der mittleren **GCB**-Werte (siehe Abbildung 4.63A). Auch das enantiodifferenzierende Vermögen ist für  $\alpha$ -Pinen in allen getesteten Alignment-Medien geringer als es bei IPC der Fall ist (siehe Abbildung 4.63B).

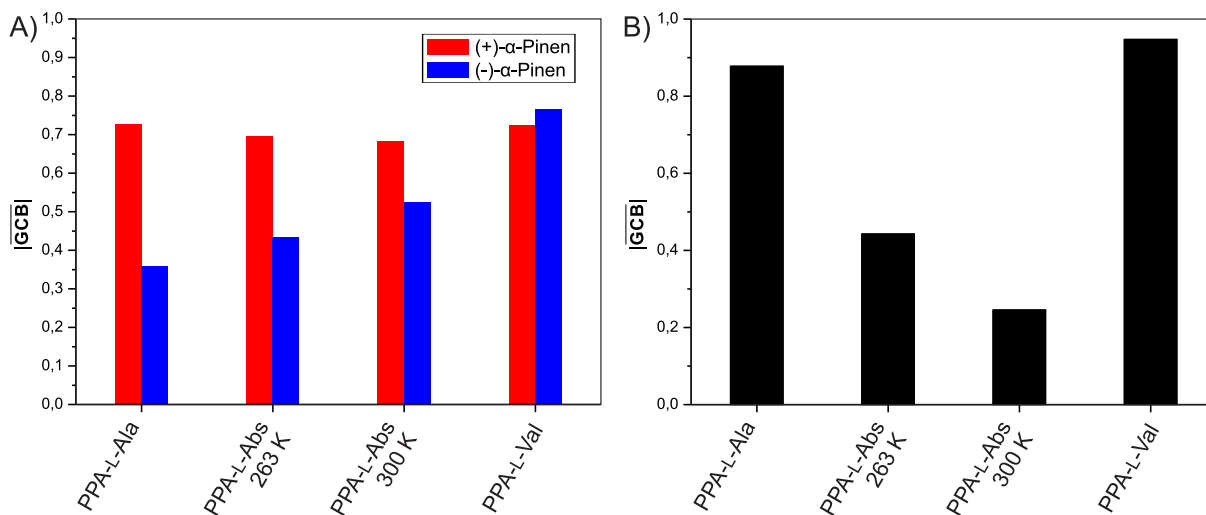


Abbildung 4.63 Mittlere GCB-Werte der A) homochiralen Tensorenvergleiche der Medien untereinander („Inter-Medien Vergleich“) und B) heterochiralen Tensorenvergleiche für die Enantiomere von  $\alpha$ -Pinen (Enantiodifferenzierung).

Unerwarteterweise ist die enantiodifferenzierende Orientierung in LLC-Phasen von **PPA-L-Val**, die die Enantiomere von IPC fast maximal unterschiedlich orientieren, am schwächsten ausgeprägt. Etwas stärker ist die Enantiodifferenzierung in LLC-Phasen von **PPA-L-Ala** und wesentlich stärker in den beiden Temperaturdomänen von **PPA-L-Abs**, welches in seiner „Raumtemperatur-Modifikation“ die Enantiomere von  $\alpha$ -Pinen sogar stärker als die von IPC differenziert. Dieser Sachverhalt verhindert eine pauschale Aussage über die induzierte Enantiodifferenzierung der LLC-Phasen der hergestellten Poly(acetylene), sodass davon auszugehen ist, dass eine sehr starke Abhängigkeit von der Analyt/Alignment-Medium Kombination besteht. Obwohl sich die beiden Polymere strukturell nur durch eine Methylgruppe in der Wiederholungseinheit unterscheiden, ist das Ausmaß der Enantiodifferenzierungen bei beiden Analyten sehr unterschiedlich. Zur weitergehenden Beurteilung der Eignung der hergestellten Polymere als Alignment-Medium sollen im nächsten Kapitel

---

die Untersuchungen zur Kompatibilität der LLC-Phasen mit verschiedenen Analyten bzw. funktionellen Gruppen am Beispiel von **PPA-L-Val** vorgestellt werden.

#### 4.2.4 Breitbandstudie zu **PPA-L-Val**: Funktionelle Gruppen-Toleranz

Die Orientierungseigenschaften von **PPA-L-Val** wurden im Wesentlichen mit dem Alkohol **IPC 73** als Modell-Analyt untersucht. Um mögliche Zusammenhänge zwischen den orientierenden Eigenschaften des Mediums und der Struktur des Analyten aufzudecken, war es notwendig ein möglichst breites Spektrum an Verbindungen zu untersuchen. Hierfür wurde eine Auswahl solcher Verbindungen getroffen, die am Ende eine Aussage über möglichst viele struktureller Parameter zulässt. Neben der Komplexität des Molekülgerüsts (Flexibilität, Signalüberlagerung, diastereotopie Zuordnung, etc.) sollte vor allem auch die Toleranz gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen herausgearbeitet werden.

In diesem Rahmen wurde neben weiteren Kohlenwasserstoff-Verbindungen auch Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren, Amide, Amine und weitere Alkohole untersucht. Dazu zählt unter anderen auch (-)-Menthol **75** (siehe Abbildung 4.64A). Eine Übersicht der gemessenen Kopplungen in den enantiomeren LLC-Phasen von **PPA-L-Val** und **PPA-D-Val** ist in dem unten abgebildeten Histogramm gezeigt (Abbildung 4.64B). Es zeigen sich moderate Unterschiede zwischen den diastereomorphen Messungen, die jedoch fernab des Ausmaßes sind, das bei der Messung von **IPC** beobachtet wurde. Die Kollinearität der axialständigen Protonen H1, H2a, H3, H4, H5a und H6a ist gut an der Kopplungsgröße zu erkennen, die für alle in einem ähnlichen Bereich liegt. Es sind jedoch gewisse Schwankungen im Bereich von circa  $\pm 2.5$  Hz für die Kopplungen vorhanden. Durch die auftretenden starken Kopplungseffekte der diastereotopen Methylen-Gruppen ist diese Schwankung in der Auswertung nur schwer zu verhindern. Diese Schwankungen manifestieren sich zu gewissen Ausmaß auch in den korrespondierenden Korrelationsdiagrammen der experimentellen RDCs gegenüber den berechneten Kopplungen (Abbildung 4.64C). Die zugehörigen Qualitätsfaktoren zeigen nichts desto trotz eine hohe Korrelation der Werte auf.

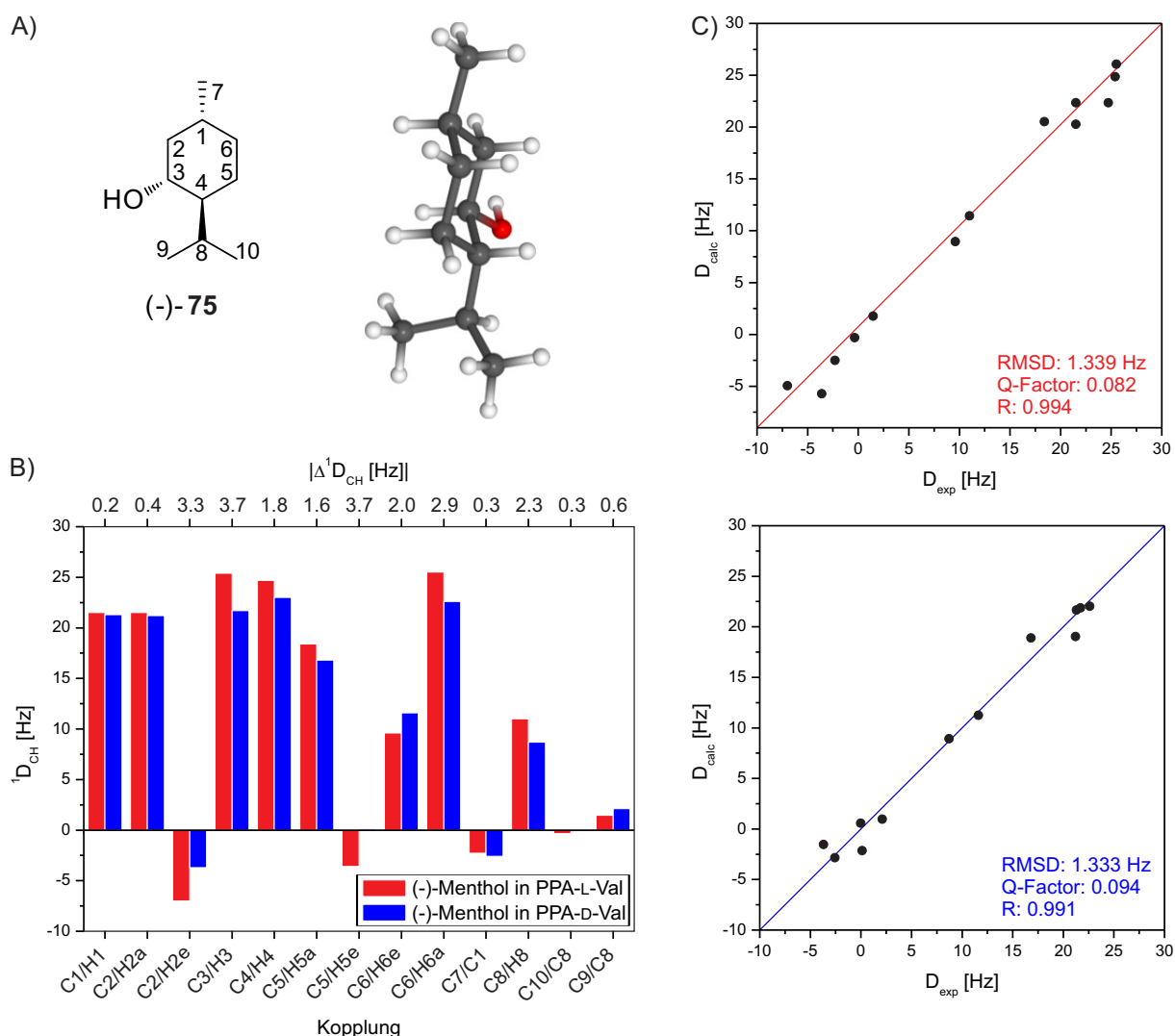


Abbildung 4.64 A) Strukturformel, Atom-Nummerierung, sowie Strukturmodell von (-)-Menthol (-75). B) Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-Menthol (-75) in einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** (rot, poly-5-6-56; 17.1 % (w/w),  $\Delta v_Q = 65$  Hz) und in einer LLC-Phase von **PPA-D-Val** (blau, poly-ent-5-5-57; 17.3 % (w/w),  $\Delta v_Q = 65$  Hz). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. C) Zugehörige Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen. Farben wie zuvor.<sup>[202]</sup>

Durch Vergleich der *Alignment-Tensoren* konnte für die Orientierung der Enantiomere von Menthol mit einem Wert von  $GCB = 0.8103 \pm 0.0563$  eine Enantiodifferenzierung nachgewiesen werden (Einzelwerte sind Tabelle 7.112 zu entnehmen).

Die Frage nach der Orthogonalität der induzierten Orientierung gegenüber anderen Medien wurde durch Vergleich mit Literaturwerten aus Messungen in **PS**<sup>[49]</sup> und **PBLG**<sup>[38]</sup> beantwortet. Dabei wurden deutliche Unterschiede zu den publizierten Orientierungen (Einzelwerte sind Tabelle 7.112 zu entnehmen) ermittelt. Die oben aufgeführten Ergebnisse belegen die Eignung von **PPA-L-Val** als Alignment-Medium,

auch zur differenzierenden Orientierung der Enantiomere von Menthol **75**. Trotz des Auftretens schwierigerer Kopplungsmuster gelingt die RDC-Analyse in hoher Genauigkeit, was sicherlich auch an dem günstigen Größenbereich der Kopplungen von durchschnittlich 20 Hz liegt.

Als weiterer Analyt kam die zweifach Isopropyliden-geschützte Fructose **76** zum Einsatz, welche die reduzierte Vorstufe des SHI-Reagenz darstellt. Dieses wird als enantioselektiver Organokatalysator zur Epoxidierung von Alkenen eingesetzt (Abbildung 4.65).<sup>[216]</sup>

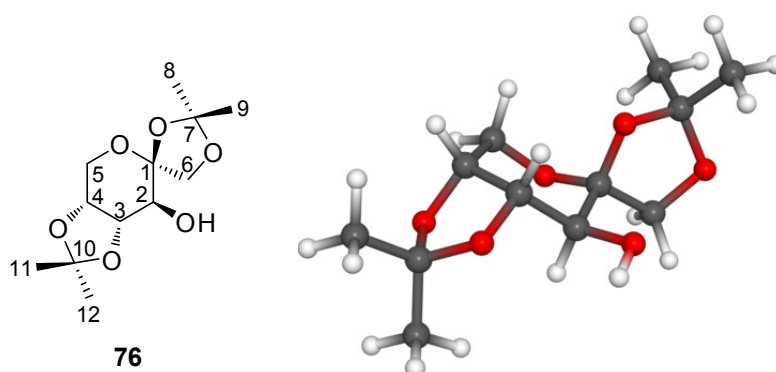


Abbildung 4.65 Strukturformel, Atom-Nummerierung, sowie Strukturmodell von 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden- $\beta$ -D-fructopyranose **76**.

Die erste Messung wurde zunächst in 16.8 %iger (w/w) Lösung durchgeführt, wobei sich herausstellte, dass **76** bei dieser Konzentration so stark orientiert wird, dass sehr breite Linien und nicht auswertbare Spektren resultieren (Abbildung 4.66A in rot). Erst eine Messung bei höherer Verdünnung ( $c = 14.9\%$  (w/w)) setzte die Orientierungsstärke soweit herab, dass die Spektren auswertbar wurden (Abbildung 4.66A in blau). Die beiden Methylgruppen C11 und C12 liegen in ihren Resonanzen so dicht beieinander, dass diese nicht in die weitere Analyse mit einbezogen werden konnten. Davon abgesehen konnten alle  $^1D_{CH}$ -Kopplungen extrahiert werden. Abbildung 4.66B zeigt eine Gegenüberstellung der Kopplungen, die aus Messungen in enantiomeren LLC-Phasen resultieren, in Form eines Balkendiagramms. Es sind für die meisten Kopplungen große Unterschiede zu erkennen, die, da bei nahezu identische Quadrupolaufspaltung gemessen wurde, ein hohes Maß an Enantiodifferenzierung implizieren.



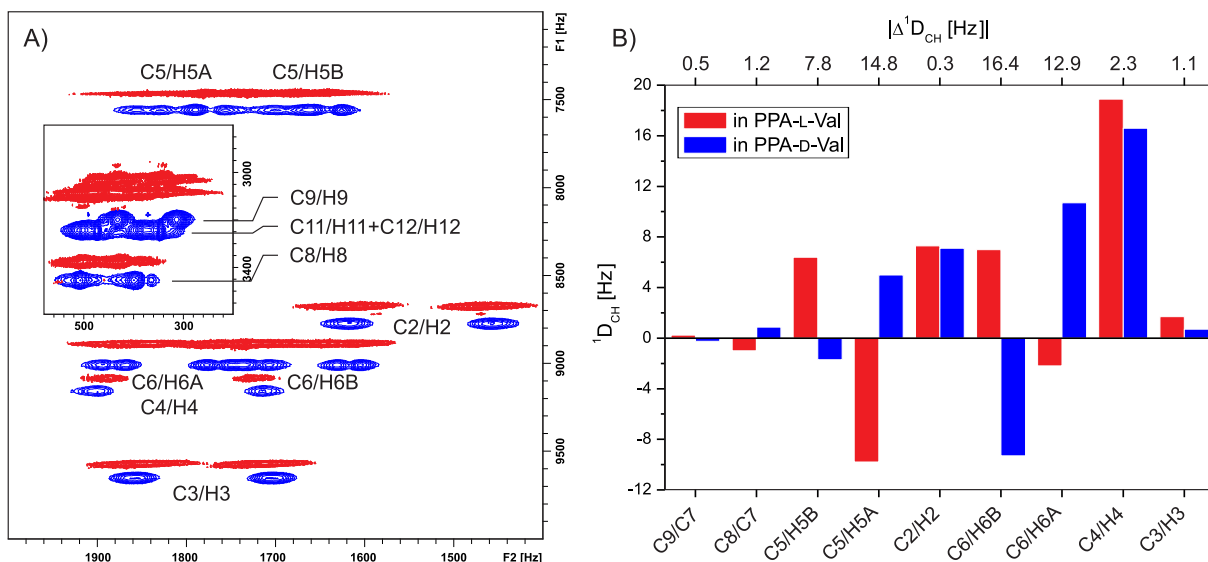


Abbildung 4.66 A) Superposition zweier CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz) des Alkohols **76** in LLC-Phasen von **PPA-L-Val** bei verschiedenen Konzentrationen und Temperaturen. In rot: poly-**5-4-59**, 300 K, 16.8 % (w/w),  $\Delta\nu_Q = 57$  Hz. In blau: poly-**5-6-62**, 295 K, c = 14.9 % (w/w),  $\Delta\nu_Q = 36$  Hz. B) Balkendiagramm der Kopplungen von **76** in der LLC-Phase von **PPA-L-Val** (rot, poly-**5-6-62**; 14.9 % (w/w), 300 K,  $\Delta\nu_Q = 36$  Hz) und in einer LLC-Phase von **PPA-D-Val** (blau, poly-*ent*-**5-3-61**; 14.5 % (w/w), 295 K,  $\Delta\nu_Q = 31$  Hz). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben.<sup>[202]</sup>

Die Korrelation der gemessenen Kopplungen mit den, aus der SVD-Analyse, zurückgerechneten Kopplungen sind in Abbildung 4.67 zu sehen. Bei Einbeziehung aller Kopplungen werden vergleichsweise geringe Übereinstimmungen zwischen experimentellen und berechneten Werten erhalten (Abbildung 4.67, obere Reihe). Eine Analyse der Abweichungen ergab, dass die Probleme in der Kopplung C2/H2 liegen. Dies wird bestätigt, durch das hohe Maß an Übereinstimmung der experimentellen und theoretischen Werte nach SVD-Analyse unter Vernachlässigung dieser Kopplung (Abbildung 4.67, untere Reihe).

Die Gründe für diese Diskrepanz sind höchstwahrscheinlich im verwendeten Strukturmodell zu suchen. Wie im Beispielspektrum in Abbildung 4.66A zu sehen ist, liegt das entsprechende Signal isoliert als sauberes Dublett vor und ist daher sehr genau auswertbar. Das Strukturmodell basiert auf einer Kristallstruktur des Analyten und wurde unter Berücksichtigung des Lösungsmittels durch Dichte-Funktional-theoretische Berechnungen verfeinert. In Lösung vorliegende mögliche weitere Konformere wurden jedoch nicht in die Strukturanalyse der Kopplungen einbezogen, sind jedoch durchaus nicht auszuschließen.

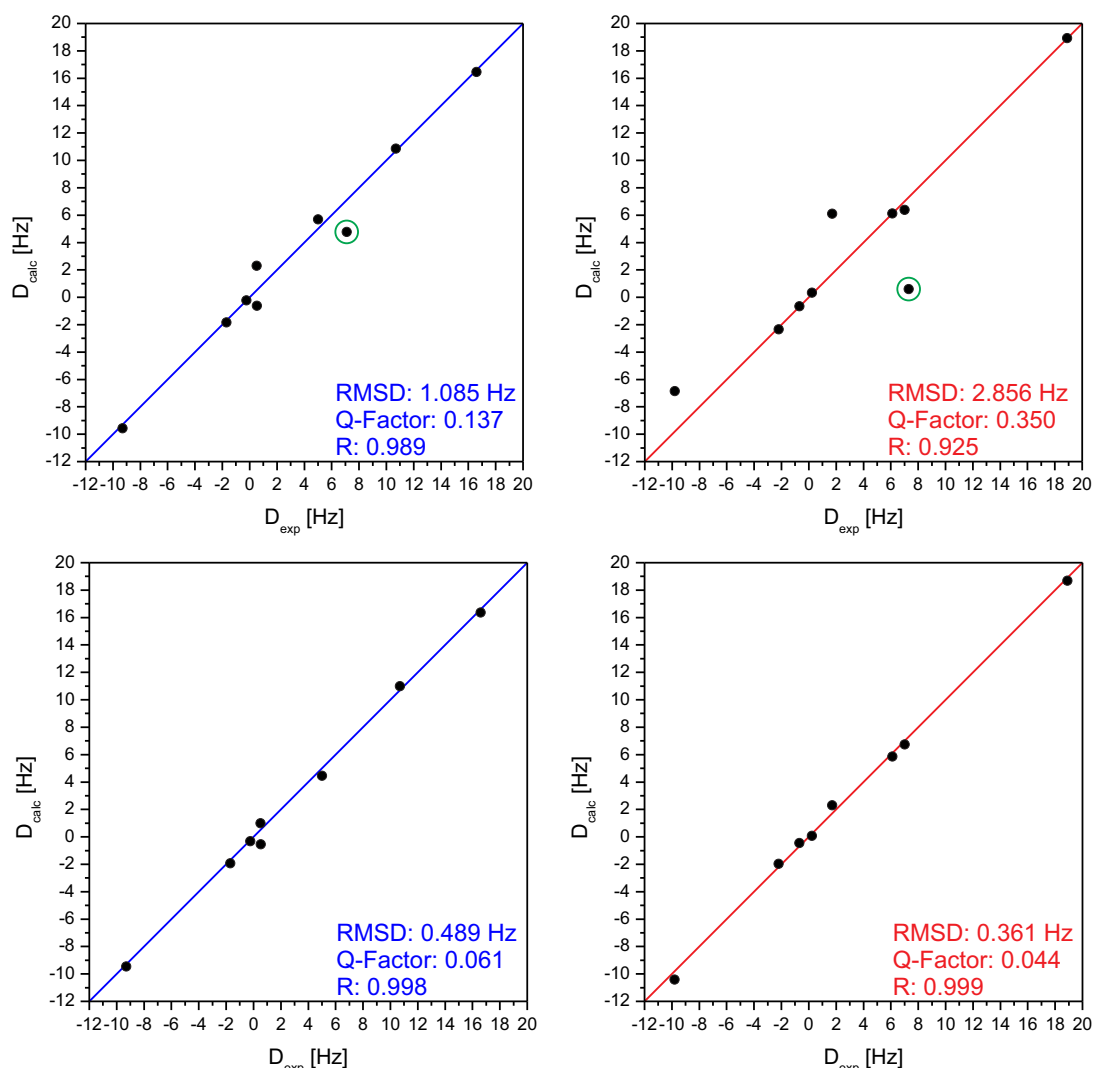


Abbildung 4.67 Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  und der zurückgerechneten Kopplungen von Analyt **76** in einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** (rot, poly-**5-6-62**; 14.9 % (w/w), 300 K,  $\Delta v_Q = 36$  Hz) und in einer LLC-Phase von **PPA-D-Val** (blau, poly-*ent*-**5-3-61**; 14.5 % (w/w), 295 K,  $\Delta v_Q = 31$  Hz). Obere Reihe unter Berücksichtigung aller Kopplungen. Untere Reihe unter Vernachlässigung der Kopplung C2/H2. Die oben grün markierten Kopplungen wurden unten vernachlässigt.

Der Vergleich der berechneten Tensoren unter Vernachlässigung der „problematischen“ C2/H2-Kopplungen (bzw. unter Vernachlässigung weiterer Konformere) zeigte im Mittel mit  $\text{GCB} = 0.5732 \pm 0.1073$  ein hohes Maß an Enantiodifferenzierung (für Einzelwerte siehe Tabelle 7.113).

Neben Alkoholen, wurde auch die Kompatibilität der LLC-Phasen gegenüber Ketonen überprüft. Hierzu wurden zunächst die Enantiomere des Camphers **77** untersucht (siehe Abbildung 4.65).

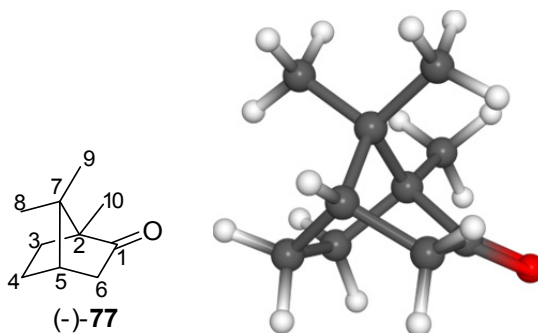


Abbildung 4.68 Strukturformeln, Atom-Nummerierung, sowie Strukturmodell von (-)-Campher (-)-**77**. Die Protonen, welche *cis* zur Dimethylmethylen stehen tragen den Index „C“, die *trans*-ständigen entsprechend den Index „T“.

Aufgrund des überbrückten Rings ist für Campher nur das oben gezeigte Konformer von Relevanz. Interessant ist der Analyt jedoch nicht nur aufgrund der Keton-Funktionalität, sondern auch wegen der dicht beieinander liegenden Resonanzen, die bei kritischer Linienbreite zu Überlappungen und somit zu schwer auswertbaren Signalen führen kann. Abbildung 4.69 zeigt in diesem Zusammenhang einen Ausschnitt aus einem CLIP-HSQC-NMR-Spektrum.

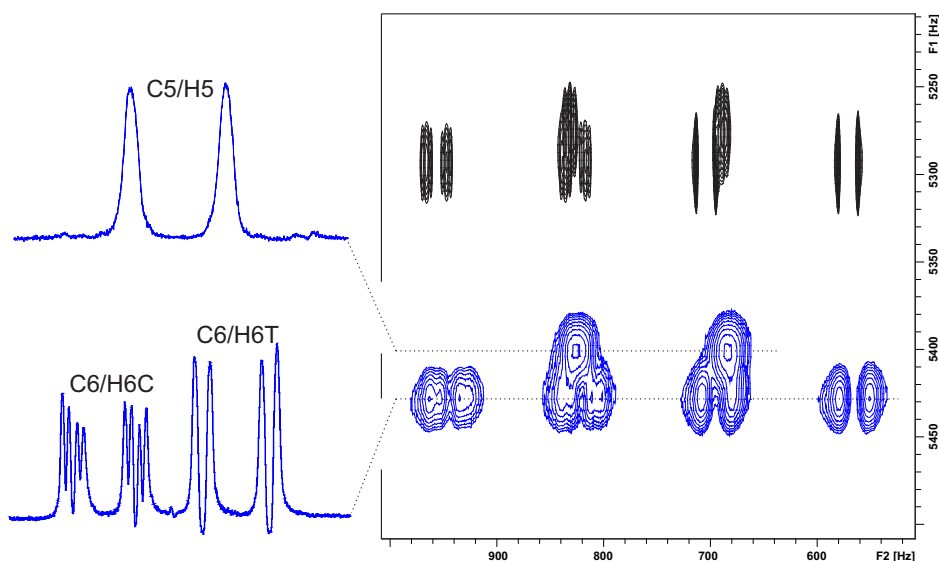


Abbildung 4.69 Superposition zweier CLIP-HSQC-Spektren (500 MHz) von (+)-Campher (+)-**77** in einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** (blau, poly-**5-7-65**, 300 K, 17.8 % (w/w),  $\Delta\nu_Q = 73$  Hz) und in isotroper Lösung ( $\text{CDCl}_3$ , schwarz).<sup>[202]</sup>

Wie deutlich anhand der eingezeichneten 2D-Spuren zu erkennen ist, gelingt die Extraktion der dicht beieinander liegenden Signale C5/H5 und der beiden diastereotopen Protonen an C6 ohne Probleme und in hoher Genauigkeit. Eine vergleichende Übersicht aller Kopplungen ist in Abbildung 4.70 gezeigt. Es ist zu

erkennen, dass die Kopplungen und die Unterschiede zwischen den Enantiomeren im Mittel eher klein ausfallen.

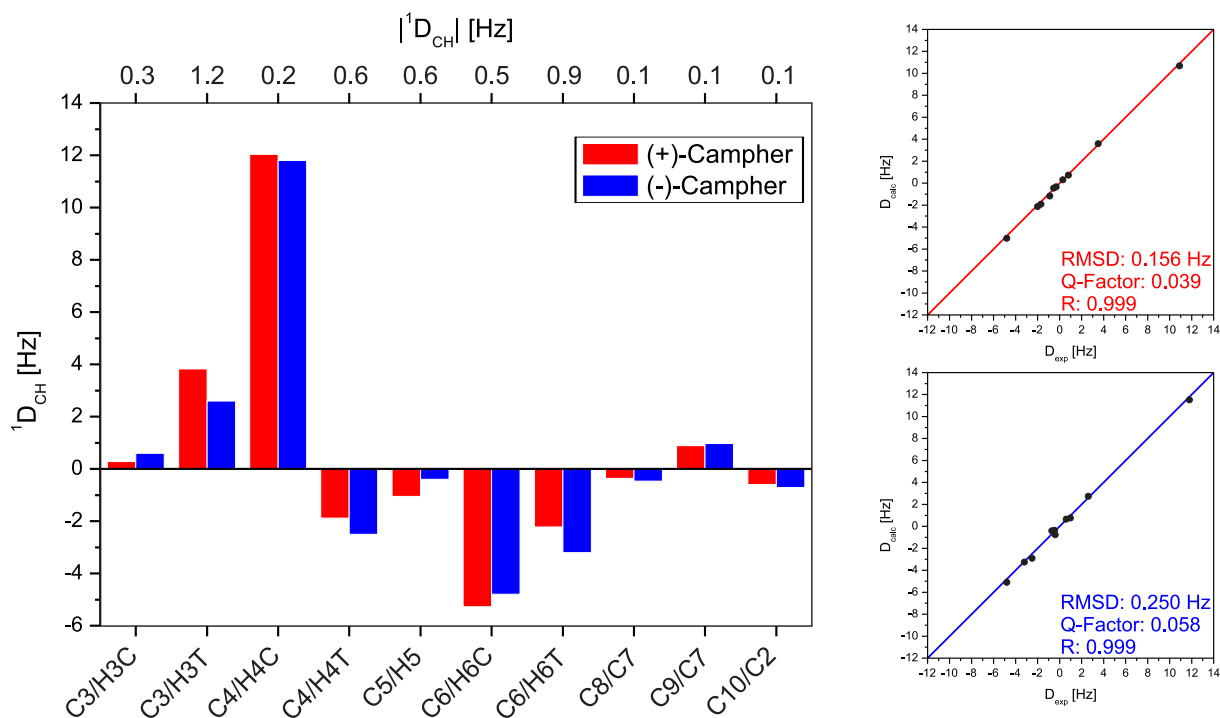


Abbildung 4.70 Links: Balkendiagramm der Kopplungen in einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** von (+)-Campher (rot, poly-5-7-65, 17.8 % (w/w);  $\Delta\nu_Q = 73$  Hz) und (-)-Campher (blau, poly-5-7-66, 18.0 % (w/w);  $\Delta\nu_Q = 81$  Hz). Die Kopplungen von (+)-Campher wurden auf das Verhältnis der Quadrupolaufspaltungen normiert. Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. Rechts: Zugehörige Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$ . Farben wie oben.<sup>[202]</sup>

Die Korrelation der experimentellen Kopplungen mit denen durch hotFCHT zurückgerechneten Kopplungen zeigt trotz der geringen Kopplungsgröße eine hohe Übereinstimmung der Werte. Die korrespondierenden *Alignment-Tensoren* zeigen - wie auch schon aus dem Vergleich der Kopplungen zu erwarten - nur ein geringes Ausmaß an Enantiodifferenzierung ( $GCB = 0.9317 \pm 0.020$ ).

Ein weiteres im Rahmen dieser Arbeit untersuchtes Keton stellt das Carvon **78** dar (Abbildung 4.71).

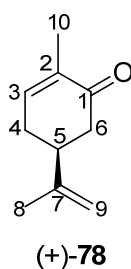


Abbildung 4.71 Strukturformeln und Atom-Nummerierung von (+)-Carvon (+)-**78**.

Aufgrund des *endocyclischen* Enon-Systems liegt der Sechsring nicht in einer Sesselkonformation vor. Außerdem existieren konformationelle Freiheitsgrade entlang der Bindung C5/C7, sodass die Stellung des *iso*-Propenyl-Substituenten relativ zum Sechsring nicht festgelegt ist. Das bedeutet, dass mehrere Konformere in die RDC-Analyse einbezogen werden müssen. Abbildung 4.72 zeigt die beiden Konformere **78-1** und **78-2**, die sich im Zuge Dichte-Funktional-theoretischer Berechnungen als die in Chloroform dominierenden Konformere heraus gestellt haben.

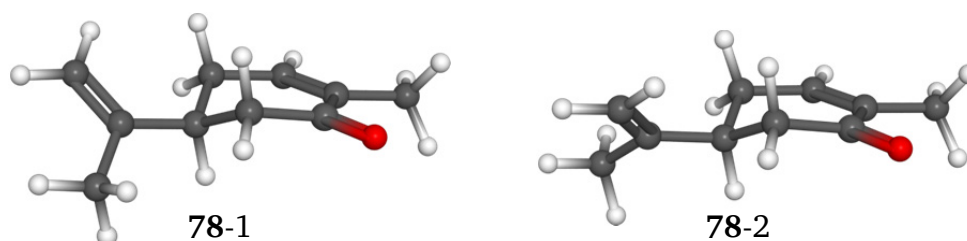


Abbildung 4.72 Konformere des Carvons.

Die Konformere unterschieden sich in der Hauptsache nur in der Stellung des *exocyclischen* Substituenten, der für Konformer 1 *trans* und für Konformer 2 *cis* zur Carbonyl-Gruppe orientiert ist.

Die Extraktion der Kopplungen gelingt ohne Probleme und diese befinden sich in einer zufriedenstellenden Größenordnung. Abbildung 4.73A zeigt hierzu eine Gegenüberstellung der Kopplungen der beiden Enantiomere. Für die meisten Kopplungen werden moderate Unterschiede in Abhängigkeit der Absolutkonfiguration erhalten, die jedoch im Vergleich zu IPC wesentlich schwächer ausgeprägt sind.

Die SVD-Analyse mittels hotFCHT wurde unter Inkrementierung des Konformer-Ensembles durchgeführt (MCST-Methode, vgl. Abschnitt 2.3). Hierfür wurde eine Schrittweite von 1.0 % verwendet. Zu jeder Ensemble-Komposition gehört ein diskreter Tensor und diesem zugehörig auch Korrelations-Werte, die eine Beurteilung der Korrelation, zwischen experimentellen und den, aus dem Tensor zurück gerechneten Kopplungen erlauben. Zwei dieser Korrelations-Faktoren - Q-Factor und R - sind in Abbildung 4.73B in Abhängigkeit des Molenbruchs von Konformer 2 aufgetragen.

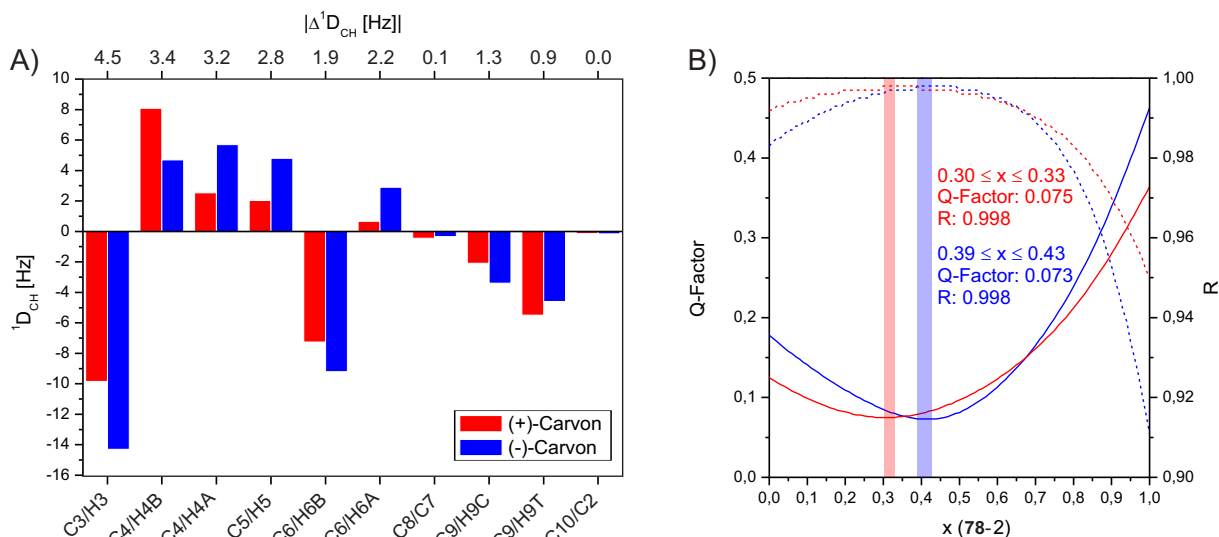


Abbildung 4.73 A) Balkendiagramm der Kopplungen von (+)-Carvon in einer LLC-Phase von **PPA-D-Val** (rot, poly-*ent*-5-3-67, 17.5 % (w/w);  $\Delta v_Q = 63$  Hz) und (-)-Carvon (blau, poly-*ent*-5-3-68, 17.6 % (w/w);  $\Delta v_Q = 70$  Hz). Die Kopplungen von (+)-Carvon wurden auf das Verhältnis der Quadrupolaufspaltungen normiert. Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. B) Zugehörige Verläufe des Q-Factors (durchgezogene Linie) und des Regressionskoeffizienten R (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit des Molenbruchs  $x$  von Konformer **78-2** innerhalb des Konformer-Ensembles. Die eingezeichneten Balken kennzeichnen den Optimum-Bereich des Konformer-Ensembles. Farbcodierung wie bei A).<sup>[202]</sup>

Die stärkste Korrelation (niedrigster Q-Faktor und höchste Regressionskoeffizient R) findet sich in einem Bereich in dem das Konformer **78-2** zwischen 30 % und 45 % populiert ist. Die zugehörigen Korrelationsdiagramme der stärksten Übereinstimmung von theoretischen und zurückgerechneten Kopplungen finden sich in Abbildung 4.74.

Die Diskrepanz für die Ensemble-Komposition zwischen den beiden Enantiomeren könnte eine Form der Enantiodifferenzierung darstellen (vgl. blauer und roter Balken in Abbildung 4.73B). Obgleich die entsprechenden Korrelationsfaktoren in diesem Bereich so dicht beieinander, dass eine sichere Unterscheidung nicht möglich ist, ist es durchaus möglich, dass die Ensemble-Komposition vom betrachteten Enantiomer abhängt, da ja diastereomorphe und somit energetisch verschiedene Verhältnisse vorliegen.

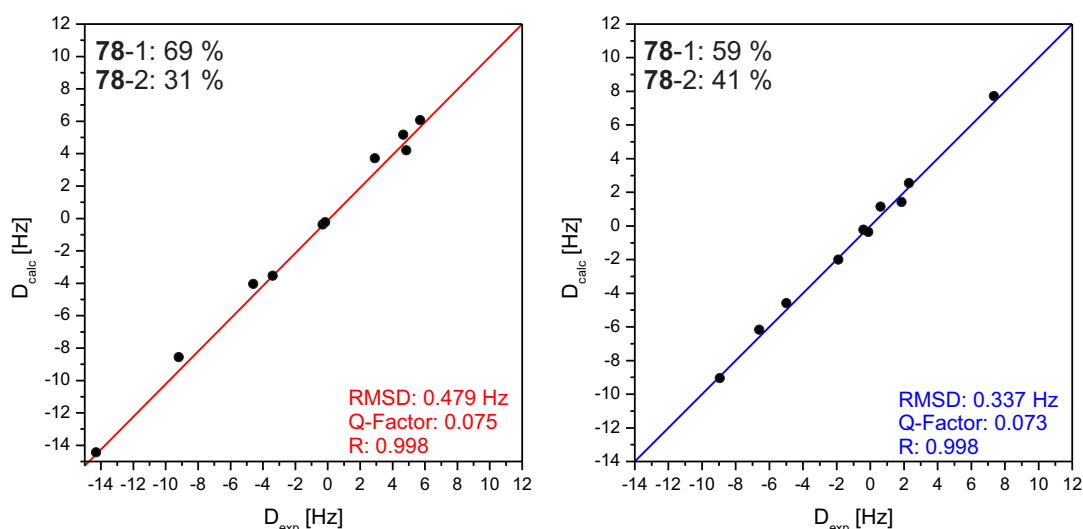


Abbildung 4.74 Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{\text{calc}}$  von (+)-Carvon in einer LLC-Phase von **PPA-D-Val** (rot, poly-*ent*-**5-3-67**, 17.5 % (w/w);  $\Delta\nu_Q = 63$  Hz; **78-1/78-2** = 69/31) und (-)-Carvon (blau, poly-*ent*-**5-3-68**, 17.6 % (w/w);  $\Delta\nu_Q = 70$  Hz; **78-1/78-2** = 59/41).<sup>[202]</sup>

Zur Beurteilung des Ausmaßes der Enantiodifferenzierung wurden die Tensoren der Ensemble-Komposition miteinander verglichen, die der stärksten Korrelation entsprechen. Mit  $\text{GCB} = 0.9470 \pm 0.0032$  wird eine eher schwache enantiodifferenzierende Orientierung gefunden.

Als Vertreter der Stoffklasse der Aldehyde wurde der in Abbildung 4.75 gezeigte (-)-Perillaaldehyd (-)-**79** untersucht.

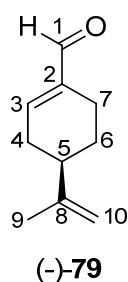


Abbildung 4.75 Strukturformeln und Atom-Nummerierung von (-)-Perillaaldehyd (-)-**79**.

Analog den Verhältnissen bei Carvon **78** gilt es auch für Perillaaldehyd **79** die Zusammensetzung des konformationellen Ensembles bezüglich der Stellung des *iso*-Propenyl-Substituenten aufzuklären. Des Weiteren müssen für diesen Analyten jedoch auch Konformere berücksichtigt werden, welche die Rotation um die Bindungsachse C1/C2 berücksichtigen. Die mithilfe Dichte-Funktional-theoretischer Berechnungen ermittelten Konformere sind in Abbildung 4.76 abgebildet.

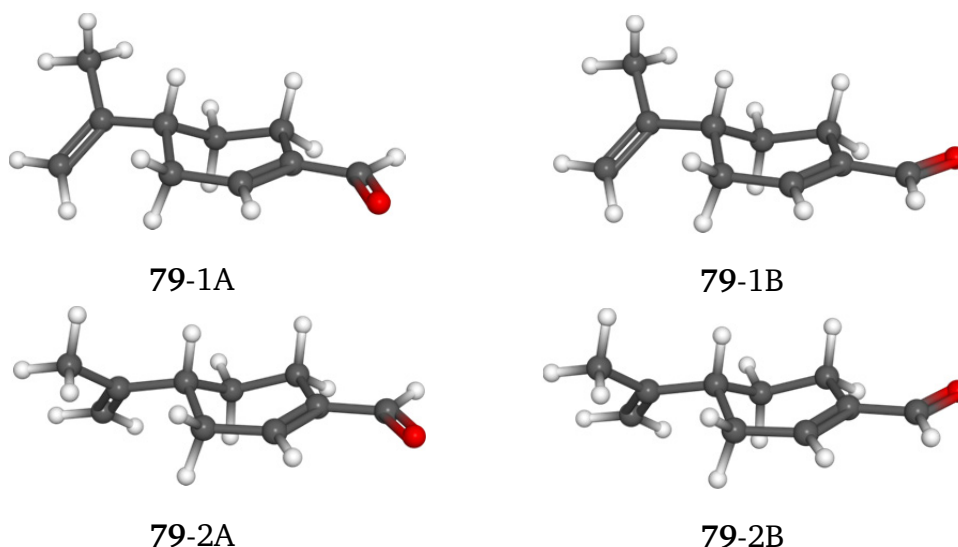


Abbildung 4.76 Konformere von (-)-Perillaaldehyd (-)-**79**.

Aufgrund starker Kopplungseffekte konnten zwei der Signale im HSQC-Spektrum nicht ausgewertet werden (pseudo-axiale Protonen an Position C4 und C7). Eine Übersicht der anderen Kopplungen ist in Form eines Balkendiagramms in Abbildung 4.77 gezeigt.

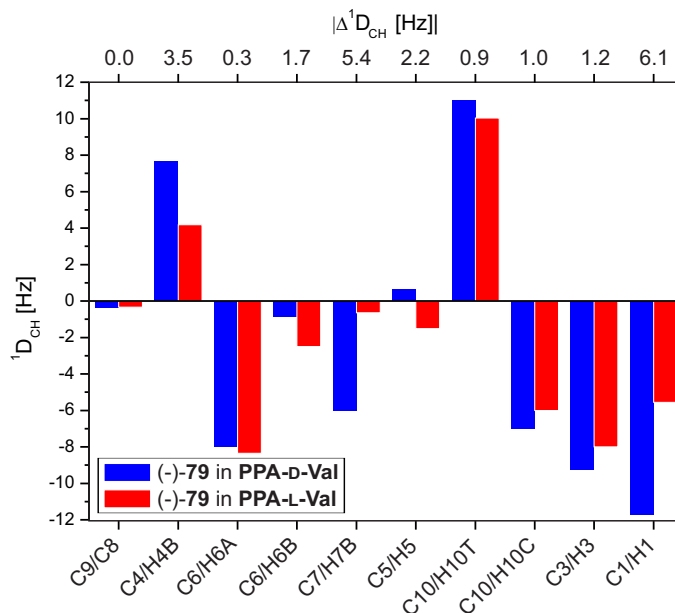


Abbildung 4.77 Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-Perillaaldehyd (-)-**79** in einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** (rot, poly-**5-8-72**; 17.0 % (w/w), 300 K,  $\Delta\nu_Q = 54$  Hz) und in einer LLC-Phase von **PPA-d-Val** (blau, poly-*ent*-**5-4-71**; 16.6 % (w/w), 300 K,  $\Delta\nu_Q = 34$  Hz). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. Die Kopplungen in **PPA-d-Val** wurden auf das Verhältnis der Quadrupolaufspaltungen normiert.<sup>[202]</sup>



Wie zu erkennen, liegen die meisten Kopplungen in einem günstigen Bereich von  $\pm 12$  Hz und zeigen, je nach Absolutkonfiguration des Alignment-Mediums, unterschiedliche Beträge der Kopplungen.

In einer MCST-Analyse, die alle vier Konformere einbezog (Ensemble-Inkrementierung in 5 %-Schritten), konnte festgestellt werden, dass die beiden Konformere **79-1B** und **79-2B** (*transoidale* konfiguriertes Michaelsystem) die beiden Hauptkonformere darstellen und die Ensemble-Kompositionen mit zunehmender Population der beiden *cisoidal* konfigurierten Konformere **79-1A** und **79-2A** durch schwächer werdende Korrelationskoeffizienten gekennzeichnet sind. Dies ist vor allem auf das Konformer **79-1A** zurückzuführen, dessen Beitrag sich schon in sehr geringen Anteilen wesentlich stärker negativ auswirkt als es bei Konformer **79-2A** der Fall ist. Die Ergebnisse einer enger gerasterteren MCST-Analyse (Inkrementierung in Schritten zu jeweils 1 %) unter Berücksichtigung der drei verbleibenden Konformere sind in Abbildung 4.78 in Form eines ternären Farbkonturdiagramms in Abhängigkeit des Drehsinns des verwendeten Alignment-Mediums abgebildet.

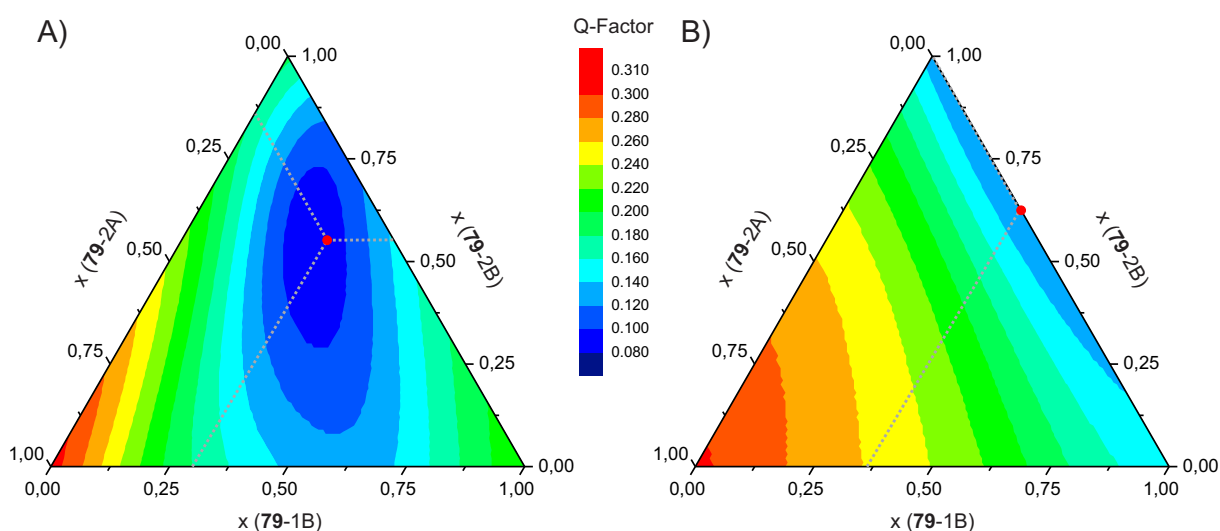


Abbildung 4.78 Ternäres Konturdiagramm zur Abhängigkeit des Q-Faktors von der Konformation des Konformer-Ensembles unter Berücksichtigung dreier Konformere (Inkrementierung in 1 %-Schritten) von (-)-Perillaaldehyd (-)-**79** in A) einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** (poly-**5-8-72**; 17,0 % (w/w), 300 K,  $\Delta\nu_Q = 54$  Hz) und B) in einer LLC-Phase von **PPA-D-Val** (poly-*ent*-**5-4-71**; 16,6 % (w/w), 300 K,  $\Delta\nu_Q = 34$  Hz). Der rote Punkt kennzeichnet die Zusammensetzung die dem niedrigsten Q-Faktor entspricht.<sup>[202]</sup>

Auf den ersten Blick fällt auf, dass die beiden Diagramme sich nicht gleichen. Zwar wird in beiden Fällen die schwächste Korrelation bei alleinigem Beitrag von Konformer **79-2A** gefunden, jedoch variiert der Anteil des *cisoidal* konfigurierten

Konformers im Konformer-Ensemble mit dem stärksten Korrelations-Koeffizienten deutlich ( $x(79-2A) = 0.17$  in **PPA-L-Val** und  $x(79-2A) = 0.00$  für **PPA-D-Val**). Ob dieser deutliche Unterschied jedoch mit der Diastereomorphie der Systeme zusammenhängt ist zweifelhaft. Zwar sind die Wechselwirkungen des Analyten mit den Medien in der Tat diastereomorph, die Unterschiede im Q-Faktor in diesem Bereich jedoch so gering, dass eine identische Zusammensetzung des konformationellen Ensembles in den beiden Medien im Rahmen der Genauigkeit der Methode genauso wahrscheinlich erscheint. Des Weiteren ist von solchen Michael-Systemen bekannt, dass sie im Sinne der Allyl-Spannung eine *transoidale* Konformation bevorzugen.<sup>[217]</sup> Die, im Zuge der Berechnungen, ermittelten Energien bestätigen dies und weisen den beiden *cisoidalen* Strukturen eine um 13 kJ/mol höhere GIBBS-Enthalpie zu, als den *transoidalen* Pendants.

Eine MCST-Analyse unter ausschließlicher Berücksichtigung der beiden Hauptkonformere stützt diese Annahme. Wie die Kurvenverläufe in Abbildung 4.79 zeigen, werden in beiden Medien sehr ähnliche Ensemble-Kompositionen gefunden ( $0.22 < x(79-1B) < 0.35$ ), wobei die Breite der Minima (bzw. Maxima) eine Quantifizierung erschwert.

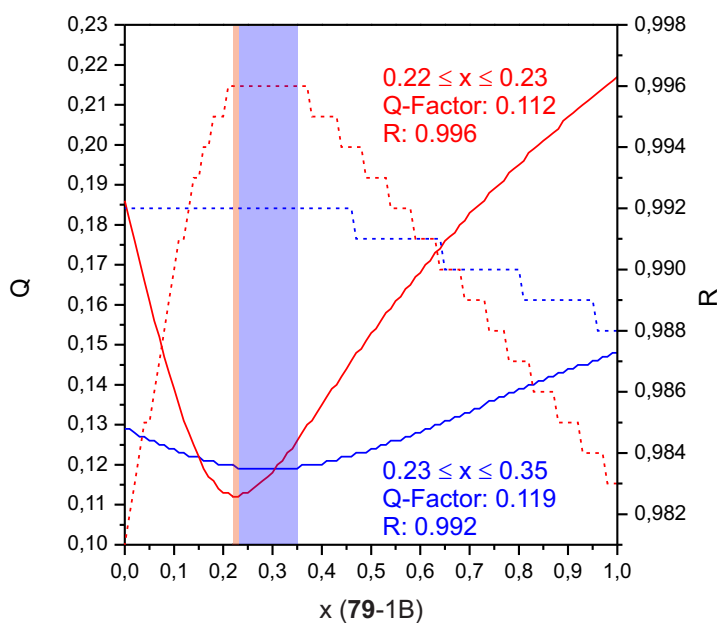


Abbildung 4.79 Ergebnis der MCST-Analyse unter exklusiver Berücksichtigung der Hauptkonformere von (-)-**79**. Verläufe des Q-Factors (durchgezogene Linie) und des Regressionskoeffizienten R (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit des Molenbruchs von Konformer (-)-**79**-1B innerhalb des Konformer-Ensembles von (-)-Perillaaldehyd (-)-**79** in **PPA-L-Val** (rot, poly-**5-8-72**; 17.0 % (w/w), 300 K,  $\Delta\nu_Q = 54$  Hz) und in einer LLC-Phase von **PPA-D-Val** (blau, poly-*ent*-**5-4-71**; 16.6 % (w/w), 300 K,  $\Delta\nu_Q = 34$  Hz). Die eingezeichneten Balken kennzeichnen den Optimum-Bereich des Konformer-Ensembles.<sup>[202]</sup>

Die zugehörigen Korrelationsdiagramme der experimentellen Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  gegenüber den mittels hotFCHT zurückgerechneten Kopplungen  $D_{\text{calc}}$  finden sich in Abbildung 4.80 wieder und zeigen die gute Übereinstimmung bei Verwendung der beiden Hauptkonformere, die nur unwesentlich schwächer ist, als die bei Verwendung dreier oder auch aller Konformere.

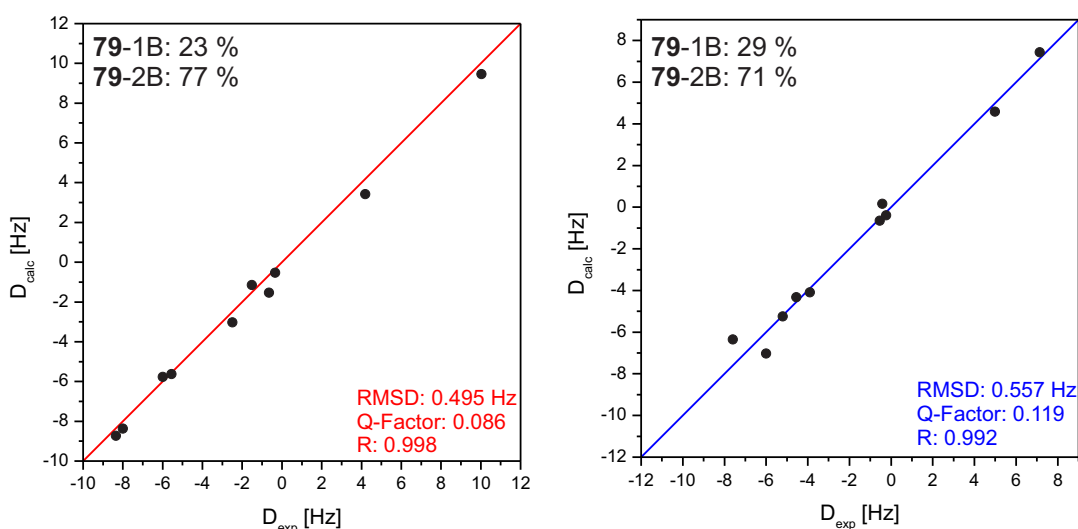


Abbildung 4.80 Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{\text{calc}}$  von (-)-Perillaaldehyd (-)-**79** in einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** (rot, poly-**5-8-72**; 17.0 % (w/w), 300 K,  $\Delta v_Q = 54$  Hz; **79-1B/79-2B** = 23/77) und in einer LLC-Phase von **PPA-D-Val** (blau, poly-*ent*-**5-4-71**; 16.6 % (w/w), 300 K,  $\Delta v_Q = 34$  Hz; **79-1B/79-2B** = 29/71).<sup>[202]</sup>

Die Enantiodifferenzierung für (-)-Perillaaldehyd (-)-**79** in den beiden enantiomeren Alignment-Medien, die durch Vergleich der *Alignment-Tensoren* ermittelt wurde, kann mit  $\text{GCB} = 0.8456$  als moderat bezeichnet werden. Es wurden auch die Tensoren unter Verwendung dreier Konformere verglichen. Mit  $\text{GCB} = 0.8438$  konnte dabei jedoch kein signifikanter Unterschied festgestellt werden. Neben den, im vorherigen Kapitel beschriebenen, Untersuchungen zu Pinen **74** als Vertreter der reinen Kohlenwasserstoffe wurde mit (-)- $\beta$ -Caryophyllen **80** ein weiterer Vertreter dieser Kategorie untersucht (siehe Abbildung 4.81).

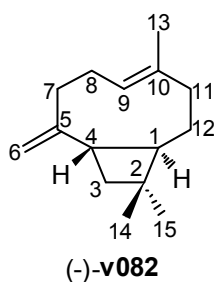


Abbildung 4.81 Strukturformel und Atom-Nummerierung von (-)- $\beta$ -Caryophyllen (-)-**80**.

Obgleich Arbeiten bekannt sind, die das Vorliegen mehrerer Konformere belegen, wurde im Folgenden nur das in Abbildung 4.82A gezeigte Konformer als Struktur zur Analyse verwendet.<sup>[218-219]</sup>

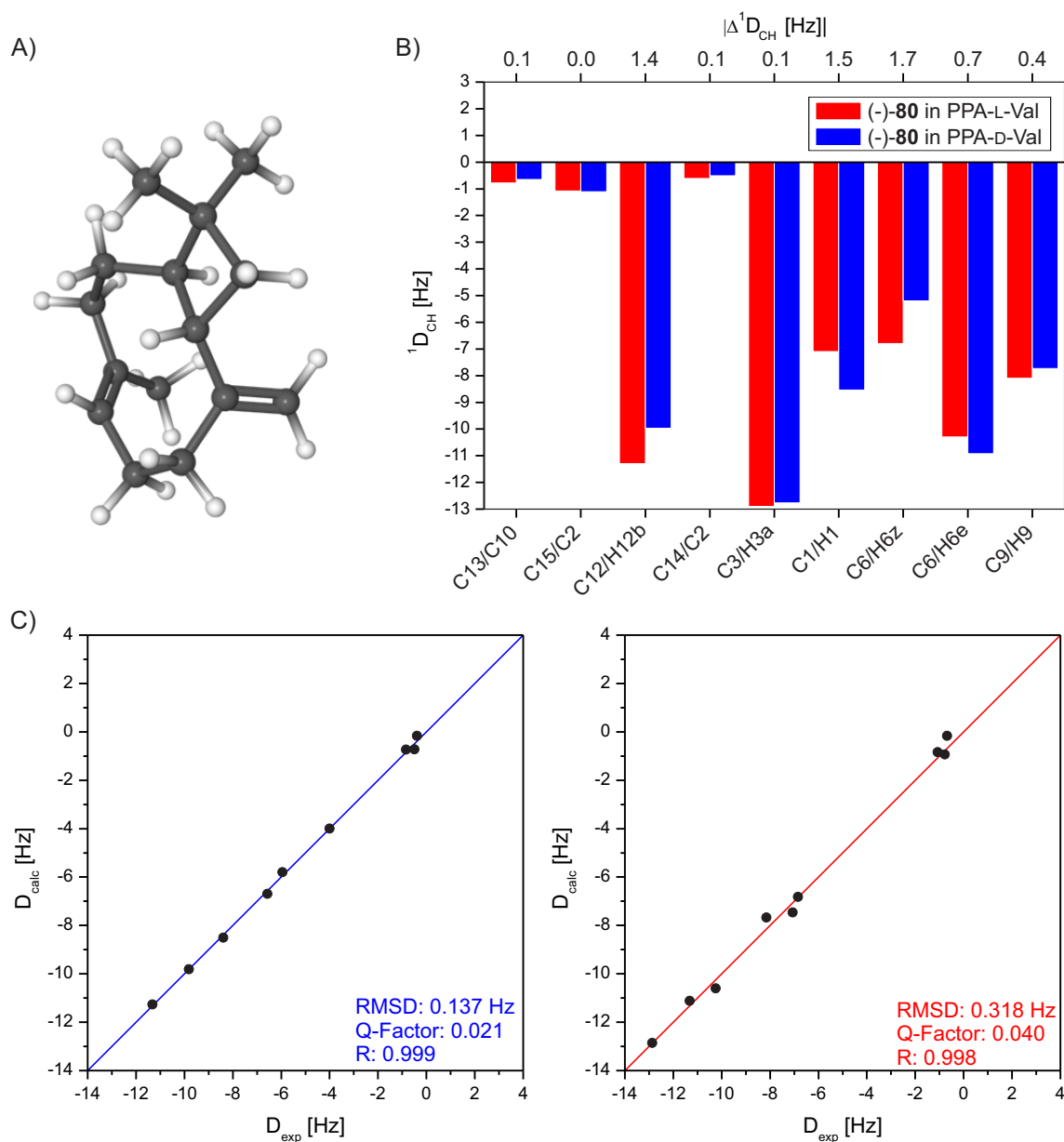


Abbildung 4.82 A) Strukturmodell von (-)-β-Caryophyllen (-)-80. B) Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-β-Caryophyllen (-)-80 in einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** (rot, poly-5-8-73; 21.0 % (w/w), 300 K,  $\Delta v_Q = 110$  Hz) und in einer LLC-Phase von **PPA-D-Val** (blau, poly-ent-5-3-75; 18.1 % (w/w), 300 K,  $\Delta v_Q = 84$  Hz). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. Die Kopplungen in **PPA-D-Val** wurden auf das Verhältnis der Quadrupolaufspaltungen normiert. C) Zugehörige Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$ . Farbcodierung wie oben.<sup>[202]</sup>

Wie dem Balkendiagramm zu entnehmen ist, konnten neun Kopplungen extrahiert werden, wobei alle erhaltenen RDCs negativ sind (Abbildung 4.82B). Weitere RDCs konnten aufgrund starker Kopplungseffekte, die teilweise auch schon in

isotroper Umgebung auftreten, nicht entnommen werden. Alle anderen Kopplungen weisen eine starke Korrelation gegenüber den mithilfe von hotFCHT zurück gerechneten Kopplungen auf (siehe Abbildung 4.82C). Der Vergleich der beiden Tensoren zeigte nur einen schwachen enantiodifferenzierenden Effekt ( $GCB = 0.9595 \pm 0.0186$ ).

Eine besondere Herausforderung stellte der Analyt (-)-Perillasäure **81** dar (siehe Abbildung 4.83). Wie im Theorieteil bereits erläutert, stört die Anwesenheit von Säure die helikale Stabilität des Polymeren. Es war daher nicht klar, ob die LLC-Phasen Kompatibilität mit solchen Analyten aufweisen.

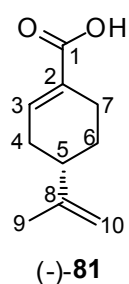


Abbildung 4.83 Strukturformel und Atom-Nummerierung von (-)-Perillasäure (-)-**81**.

Analog den Verhältnissen bei Perillaaldehyd **79** konnten auch für Perillasäure **81** vier Konformere durch Dichte-Funktional-theoretische Berechnungen erzeugt werden, die die verschiedenen Rotamere entlang den Bindungen C1/C2 und C5/C8 beschreiben (siehe Abbildung 4.84). Anders jedoch als in der aldehydischen Form **79**, liegen die Konformere für die oxidierte Variante **81** energetisch wesentlich dichter beieinander. Betrug die relative GIBBS-Energie für das energetisch ungünstigste Konformer von Perillaaldehyd **79** gegenüber dem günstigsten Konformer fast 14 kJ/mol, sind es für Perillasäure **81** nur 2 kJ/mol. Tendenziell könnte in diesem Fall also eine weniger ausgeprägte Uniformität der Zusammensetzung des Konformer-Ensembles erwartet werden als in dem bereits oben beschriebenen Fall des Aldehyds **79**. Da, wie Abbildung 4.84 entnommen werden kann, die Geometrie des Ringes von der Rotation um die beiden Achsen unberührt bleibt und kein RDC ohne größeren Aufwand detektiert werden kann, der in direkter Verbindung zur Carboxylgruppe steht, ist es im Rahmen der vorliegenden Dissertation nicht möglich gewesen, die Konformationsanalyse von Perillasäure **81** unter Berücksichtigung der Säuregruppe durchzuführen. Des Weiteren hat das Auftreten von Tautomerie innerhalb der

Carboxyl-Gruppe bei Betrachtung der Grenzfälle denselben Effekt wie eine Rotation um die Bindung C1/C2. Von diesem Gesichtspunkt aus betrachtet, könnten die ermittelten energetischen Unterschiede der Rotamere entlang C1/C2 als Artefakte der Rechnung angesehen werden. Im Folgenden wurden zur Analyse daher die beiden Konformere **81-1B** und **81-2B**, die die beiden energetisch niedrigsten Konformere darstellen, verwendet.

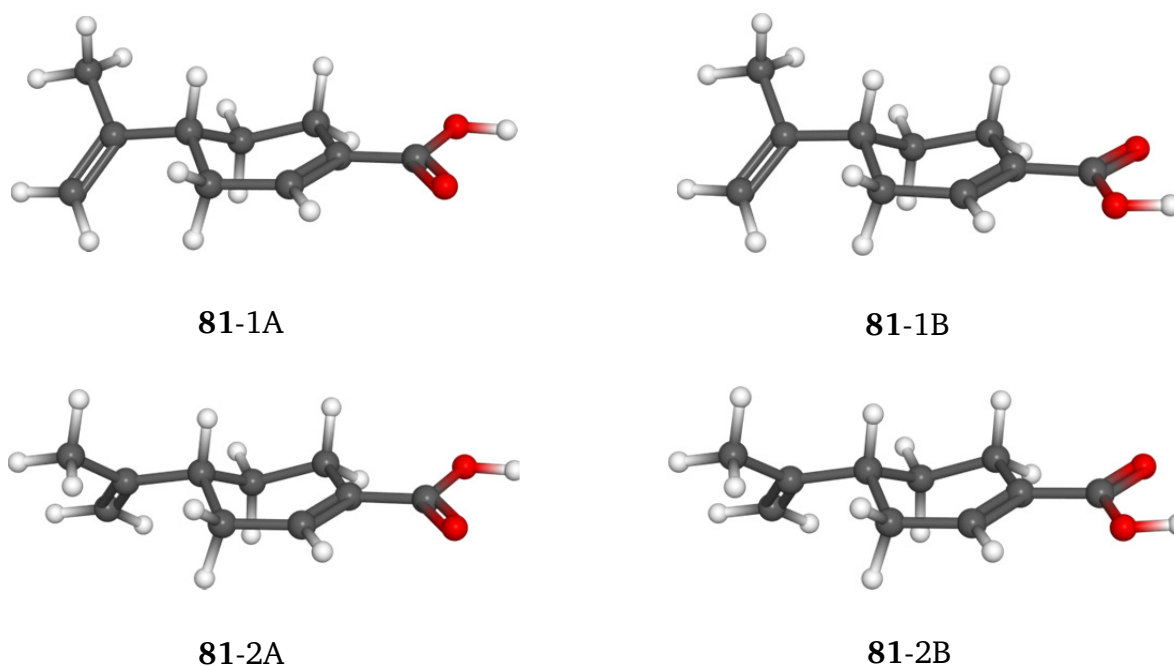


Abbildung 4.84 Konformere von (-)-Perillasäure (-)-**81**.

Die Messung der RDCs erfolgte zunächst bei einer quadrupolaren Kopplung von  $\Delta\nu_Q = 78$  Hz, jedoch konnte aufgrund von Signalbreite und auftretenden starken Kopplungseffekten kein Signal ausgewertet werden. Durch Verdünnung auf  $c = 15\%$  (w/w) ( $\Delta\nu_Q > 50$  Hz) konnte der induzierte Ordnungsgrad soweit abgesenkt werden, dass auswertbare Spektren resultieren. Da bereits bei Bestimmung der  $^1J_{CH}$ -Kopplung bei einigen Signalen aufgrund von Überlappung und/oder starken Kopplungseffekten Probleme auftraten, konnten von den potentiell elf möglichen Kopplungen nur sieben ausgewertet werden. Eine Übersicht dieser Kopplungen findet sich in Form eines Balkendiagramms in Abhängigkeit der Konfiguration des verwendeten Alignment-Mediums in Abbildung 4.85A. Es sind keine Kopplungen vorhanden, die einen Betrag größer als zehn Hertz aufweisen, was darauf zurückzuführen ist, dass die LLC-Phase aufgrund der Orientierungsstärke verdünnt

werden musste. Nichtsdestotrotz sind deutliche Unterschiede von bis zu 13.7 Hz zwischen den Messungen in den enantiomeren LLC-Phasen zu sehen.

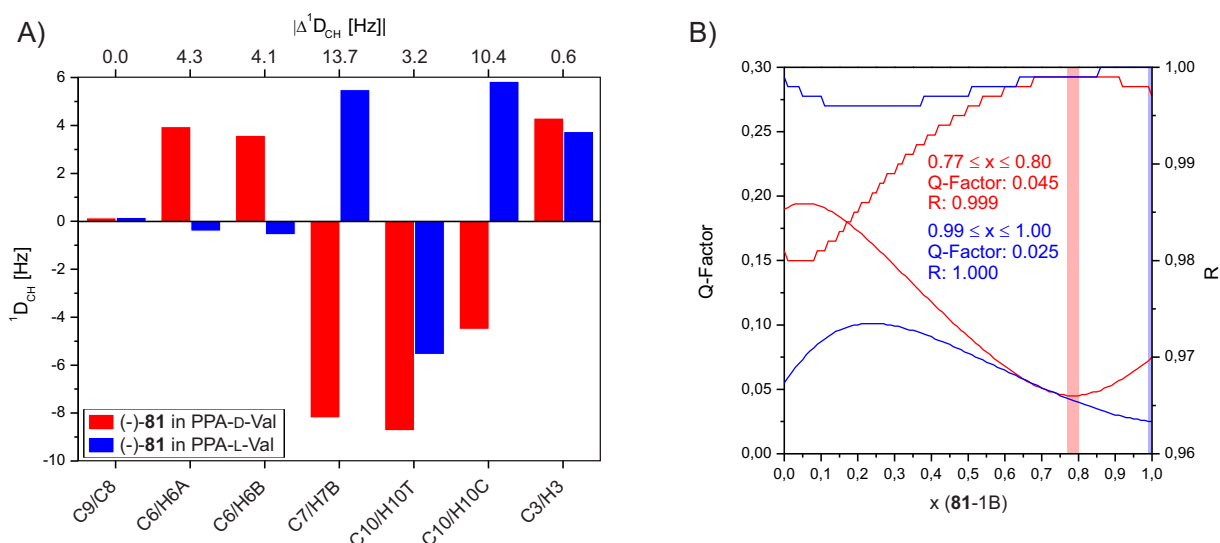


Abbildung 4.85 A) Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-Perillasäure (-)-**81** in einer LLC-Phase von **PPA-D-Val** (rot, poly-*ent*-**5-5-77**, 15.0 % (w/w);  $\Delta v_Q = 26$  Hz) und **PPA-L-Val** (blau, poly-**5-8-78**, 15.1 % (w/w);  $\Delta v_Q = 47$  Hz). Die Kopplungen von der Messung in **PPA-D-Val** wurden auf das Verhältnis der Quadrupolaufspaltungen normiert. Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. B) Zugehörige Verläufe des Q-Factors (durchgezogene Linie) und des Regressionskoeffizienten R (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit des Molenbruchs von Konformer **81-1B** innerhalb des Konformer-Ensembles. Die eingezeichneten Balken kennzeichnen den Optimum-Bereich des Konformer-Ensembles.<sup>[202]</sup>

Die MCST-Analyse wurde durch Inkrementierung des konformationellen Ensembles in Schritten zu 1.0 % durchgeführt. Die zugehörigen Auftragungen der Korrelations-Koeffizienten Q-Factor und R in Abhängigkeit des Molenbruchs von Konformer **81-1B** sind in Abbildung 4.85B gezeigt. Es zeigt sich für beide Messungen eine Tendenz zu einer Ensemble-Komposition mit hohem Anteil an Konformer **81-1B**. Während die Messung in **PPA-D-Val** durch ein Optimum bei einer ungefähren Zusammensetzung von 4:1 zu finden ist, weisen die Ergebnisse der Messung in **PPA-L-Val** auf ein Ensemble hin, dass fast ausschließlich durch Konformer **81-1B** beschrieben werden kann. Inwieweit diese Unterschiede einem enantiodifferenzierenden Effekt auf die Komposition des Konformer-Ensembles geschuldet ist, ist schwer zu beurteilen, aber anzunehmen. Fakt ist, dass sich die Korrelationsfaktoren in diesem Bereich nur sehr gering unterscheiden. Mit einem Wert von  $GCB = -0.0049$  wird durch Vergleich der beiden *Alignment-Tensoren* jedoch nichtsdestotrotz eine äußerst ausgeprägte enantiodifferenzierende Wirkung detektiert. Abbildung 4.86 zeigt der

Vollständigkeit halber die hervorragenden Korrelationen der experimentellen Kopplungen gegenüber den mittels hotFCHT zurückgerechneten Kopplungen.

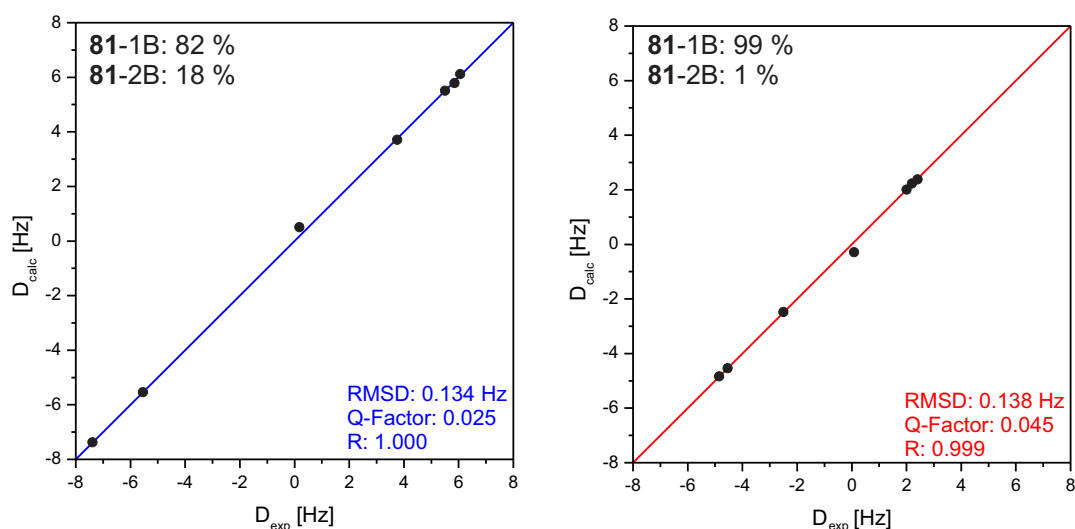


Abbildung 4.86 Korrelation der experimentellen Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  und der zurück gerechneten Kopplungen  $D_{\text{calc}}$  von (-)-Perillasäure (-)-**81** in einer LLC-Phase von **PPA-d-Val** (rot, poly-*ent*-**5-5-77**, 15.0 % (w/w);  $\Delta\nu_Q = 26$  Hz, **81-1B/81-2B** = 82/18) und **PPA-L-Val** (blau, poly-**5-8-78**, 15.1 % (w/w);  $\Delta\nu_Q = 47$  Hz, **81-1B/81-2B** = 99/1)).<sup>[202]</sup>

Neben den terpenoiden Strukturen, deren erfolgreiche Strukturanalysen hier besprochen wurden, wurden auch alkalische Strukturen untersucht, die basische Stickstoffatome in ihrer Struktur enthalten. Hierzu zählt das in Abbildung 4.87 gezeigte (-)-Strychnin **21**.

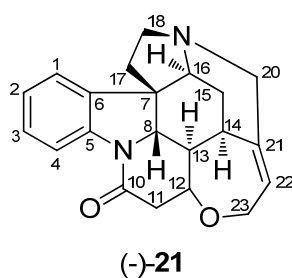


Abbildung 4.87 Strukturformel und Atom-Nummerierung von (-)-Strychnin (-)-**21**.

Das nur mäßig basische Strychnin **21** ( $\text{pK}_s = 8.26^{[220]}$ ) zeichnet sich vor allem durch das komplexe Molekülgerüst aus. Die Struktur ist gut untersucht und war bereits Gegenstand anderer RDC-basierter Studien.<sup>[68-69, 77, 100, 107, 109]</sup>

Aufgrund der annelierten und teilweise überbrückten Ringe ist das Molekülgerüst von (-)-Strychnin **21** als starr anzusehen und kann durch das in Abbildung 4.88A gezeigte Konformer beschrieben werden.



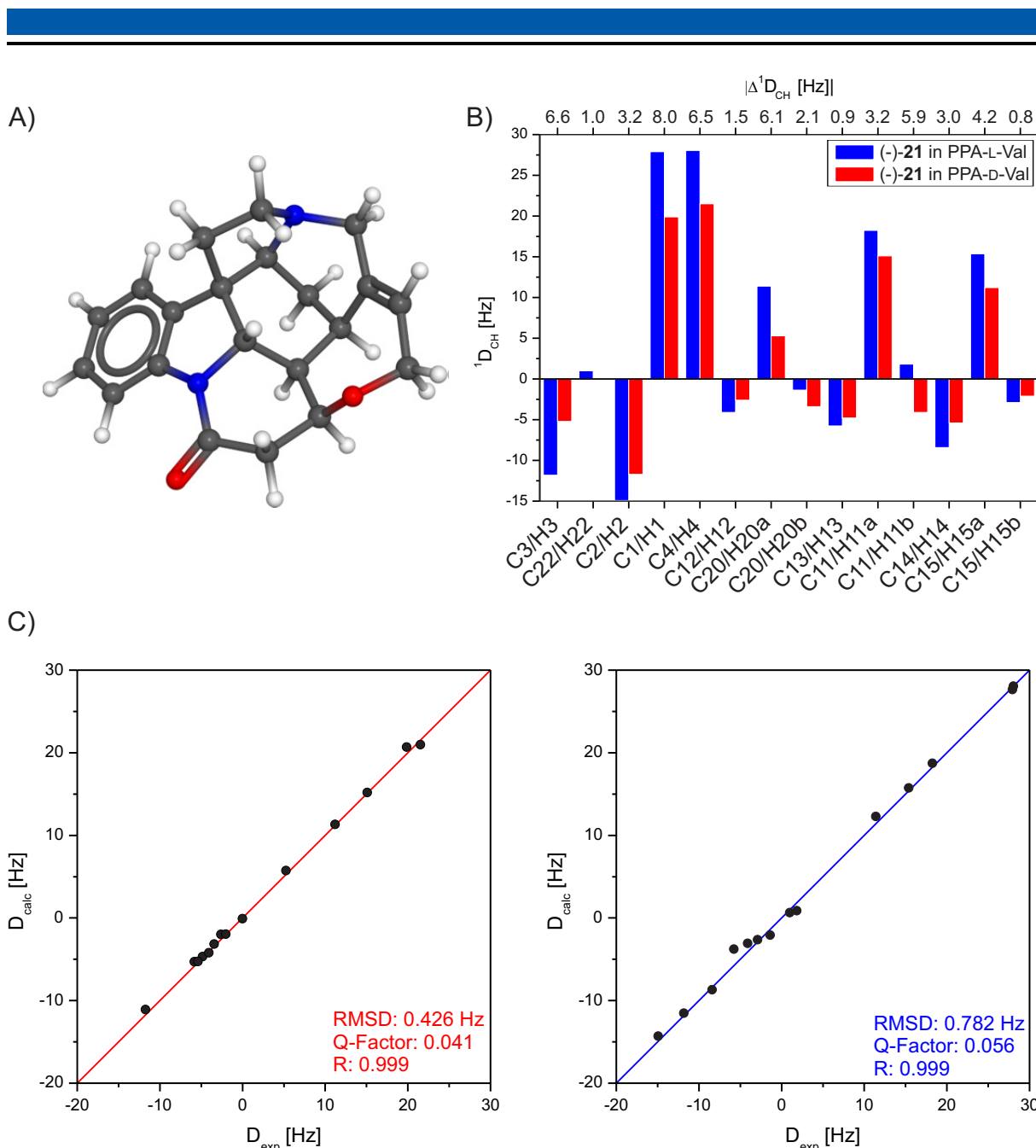


Abbildung 4.88 A) Strukturmodell von (-)-Strychnin (-)-21. B) Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-Strychnin (-)-21 in einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** (blau, poly-5-4-79; 18.0 % (w/w), 300 K,  $\Delta\nu_Q = 57$  Hz) und in einer LLC-Phase von **PPA-D-Val** (rot, poly-*ent*-5-2-80 18.0 % (w/w), 300 K,  $\Delta\nu_Q = 54$  Hz). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. C) Zugehörige Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{exp}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{calc}$ . Farbcodierung wie oben.<sup>[202]</sup>

Aufgrund der guten Spektrenqualität gelang die Extraktion der RDCs bei der gewählten Konzentration ( $c = 18$  % (w/w),  $\Delta\nu_Q \approx 55$  Hz) ohne Probleme. Die Dubletts einiger diastereotoper Methylen-Gruppen waren jedoch unglücklicherweise so ungünstig ineinander verschoben, dass eine Auswertung in diesen Fall nicht möglich war. Eine Übersicht aller anderen Signale findet sich in Form eines Balkendiagramms in Abhängigkeit der Konfiguration des Alignment-Mediums in Abbildung 4.88B. Es

konnten deutliche Unterschiede zwischen den Kopplungen in den beiden Alignment-Medien detektiert werden und im Falle von C11/H11b auch eine Inversion des Vorzeichens. Auffällig ist, dass bei nahezu identischer Quadrupolaufspaltung und auch sonst identischen Messbedingungen in **PPA-D-Val** bis auf zwei Ausnahme immer kleinere Kopplungsbeträge erhalten werden. (-)-Strychnin (-)-**21** wird in diesem Medium bei gegebener Quadrupolaufspaltung also schwächer orientiert als im enantiomeren **PPA-L-Val**. Dieser Sachverhalt wird durch die axiale Komponente des SAUPE-Tensors  $D_a$  bestätigt ( $D_a(\text{PPA-L-Val}) = -1.39 \cdot D_a(\text{PPA-D-Val})$ ). Die Korrelationsdiagramme der experimentell bestimmten und mithilfe von hotFCHT zurück gerechneten Kopplungen sind in Abbildung 4.88C zu finden und zeigen die ausgezeichnete Übereinstimmung der Kopplungen für beide Medien. Ein Vergleich der *Alignment-Tensoren* liefert mit  $\text{GCB} = 0.9691$  nur eine schwache Enantiodifferenzierung. Dieser Wert findet sich auch noch einmal zusammen mit anderen Tensor-Vergleichen in Form einer Farbkontur-Matrix in Abbildung 4.89 wieder.

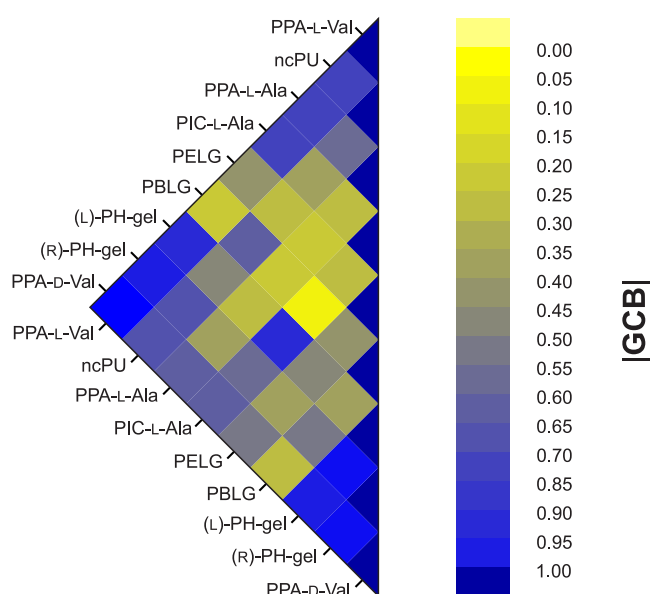


Abbildung 4.89 GCB-Matrix, dargestellt als Farbkontur-Abbildung, der *Alignment-Tensoren* von (-)-Strychnin (-)-**21** in verschiedenen Alignment-Medien. Die entsprechenden Zahlenwerte befinden sich im Anhang in Tabelle 7.122. <sup>[68-69, 77, 100, 107, 109]</sup>

Vor allem zu den beiden, in der Literatur am häufigsten verwendeten Alignment-Medien, **PBLG** und **PELG** finden sich für die beiden diastereomorphen Messungen deutliche Unterschiede der Tensoren.

Neben den Struktur-analytischen Untersuchungen an Strychnin **21** wurde auch ein Procedere zur Reisolierung des Analyten entwickelt (Vorschrift unter Abschnitt 6.6.2). Vor allem im Hinblick auf Analysen von Molekülen, die in ihrer Verfügbarkeit auf wenige Milligramm oder gar weniger limitiert sind, ist dies ein wichtiger Punkt. Es konnten auf diesem Weg aus einer 15.9 %igen (w/w) LLC-Phase (poly-5-4-81)<sup>[202]</sup> von ehemals 11 mg (-)-Strychnin (-)-**21** 8 mg reisoliert werden. Abbildung 4.90 zeigt die NMR-Spektren von (-)-Strychnin (-)-**21** vor (rot) und nach (blau) der angewandten Rückgewinnungs-Prozedur.

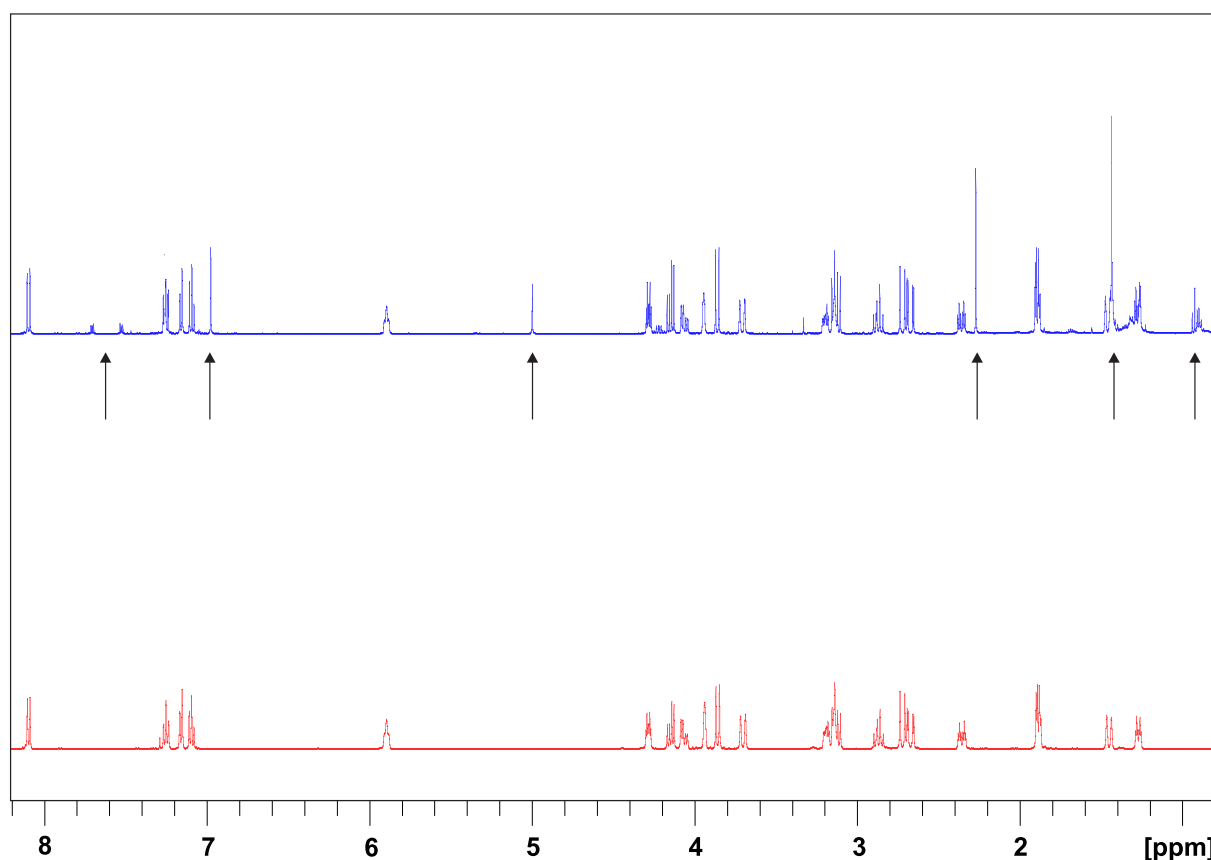
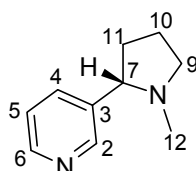


Abbildung 4.90 <sup>1</sup>H-NMR-Spektren (500 MHz, 300K, CDCl<sub>3</sub>) von (-)-Strychnin (-)-**21** aus dem Chemikalienhandel (rot) und nach der Rückgewinnung (blau). Die Pfeile markieren die vorhandenen Verunreinigungen.

Trotz einiger Verunreinigungen weist die reisolerte Substanz einen hohen Reinheitsgrad auf. Eine Identifikation der mit Pfeilen gekennzeichneten Verunreinigungen wurde nicht vorgenommen, da jedoch ein *para* substituierter Aromat und Alkyl-Signale zu erkennen sind, ist es wahrscheinlich, dass ein niedermolekulares Abbauprodukt des Alignment-Mediums in geringen Anteilen

vorhanden ist. Es ist anzunehmen, dass ein zweiter HPLC-Lauf auch diese Verunreinigung vollständig abtrennen könnte.

Als weiterer alkaloider Analyt wurde (-)-Nicotin (-)-**82** vermessen (siehe Abbildung 4.91).



(-)-**82**

Abbildung 4.91 Strukturformel und Atom-Nummerierung von (-)-Nicotin (-)-**82**.

Neben einem, auch in Strychnin **21** enthalten, tertiären Amin ist auch ein Pyridin-Substituent in der Struktur enthalten. Dieser ist über eine rotierbare Bindung mit dem Pyrrolidin-Ring verbunden, sodass die zwei in Abbildung 4.92 gezeigten Konformere zur Strukturanalyse berücksichtigt werden müssen.

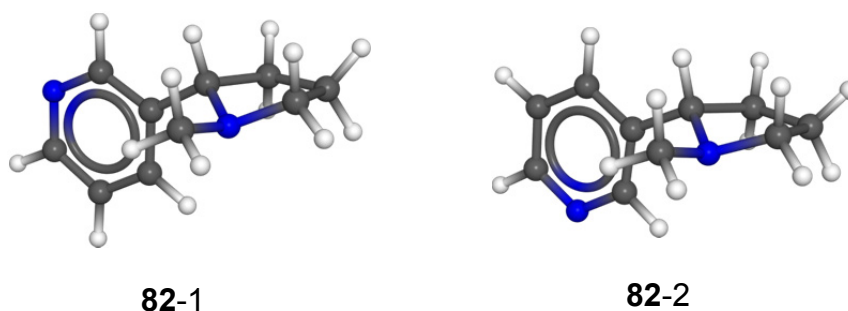


Abbildung 4.92 Konformere von (-)-Nicotin (-)-**82**.

Die Extraktion der isotropen Kopplung bereitete in diesem Fall, wie aus Abbildung 4.93A ersichtlich, Probleme für die diastereotopen Protonen an C10 und C11. Starke Kopplung verhinderte eine Bestimmung der Kopplungen nach 1. Ordnung. Versuche die Größe der Kopplung von Maximum zu Maximum oder über die Einhüllende zu ermitteln führten erwartungsgemäß, wie die RDC-basierten Analysen im Folgenden zeigten, beide gleichermaßen nicht zum Erfolg. Aus diesem Grund konnten von den potentiell möglichen zwölf  $^1\text{D}_{\text{CH}}$ -Kopplungen nur acht ermittelt werden. Eine Übersicht dieser Kopplungen ist in Form eines Balkendiagramms in Abhängigkeit der Absolutkonfiguration der LLC-Phase in

Abbildung 4.93B gezeigt. Die Unterschiede in den Kopplungsgrößen waren bei nahezu identischen Quadrupolaufspaltungen eher klein und wenn von signifikanter Größe, dann nur im aromatischen Teil zu finden.

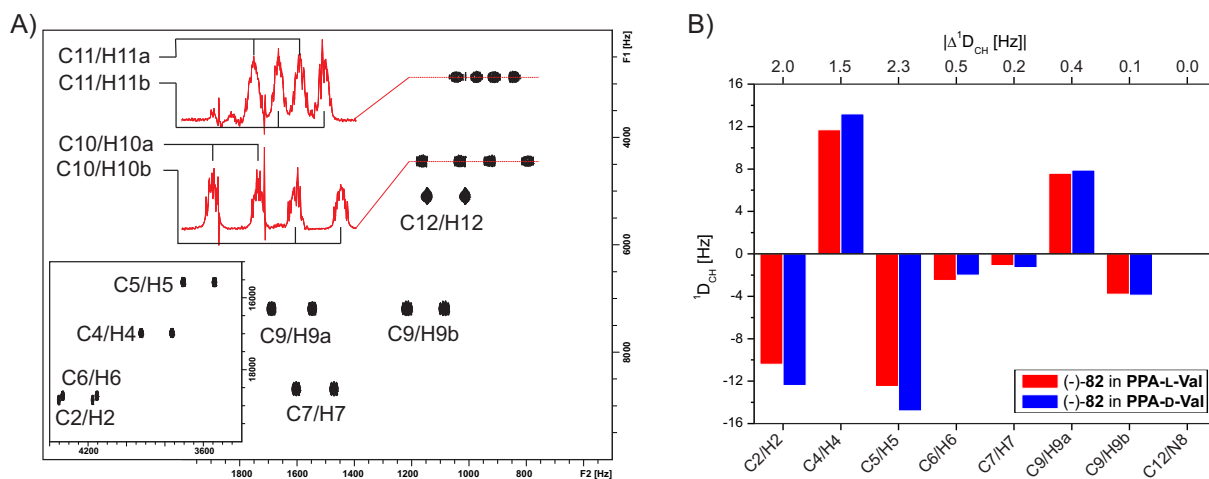


Abbildung 4.93 A) CLIP-HSQC-NMR-Spektrum (500 MHz, 300 K) von (-)-Nicotin (-)-82 in isotroper Lösung ( $CDCl_3$ ). In rot sind 2D-Spuren eingetragen. B) Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-Nicotin (-)-82 in einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** (rot, poly-5-6-85; 17.5 % (w/w), 300 K,  $\Delta\nu_Q = 56$  Hz) und in einer LLC-Phase von **PPA-D-Val** (blau, poly-*ent*-5-3-84 17.5 % (w/w), 300 K,  $\Delta\nu_Q = 57$  Hz). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben.<sup>[202]</sup>

Die Inkrementierung des Konformer-Ensembles erfolgte im Zuge der MCST-Analyse in Schritten zu einem Prozent. Wie aus dem Verlauf in Abbildung 4.94 zu sehen ist, kommt es zu dem sehr ungewöhnlichen Effekt, dass mit steigendem Anteil des Konformers **82-1** ein drastischer Anstieg des Q-Factors einher geht, dessen Maximum genau bei  $x(\mathbf{82-1}) = 0.5$  liegt (R verhält sich entsprechend umgekehrt). Für  $x(\mathbf{82-1}) > 0.5$  fällt der Q-Factor wieder. Dieser Verlauf ist dahingehend unlogisch, dass eine Konformer-Mischung ein System niemals schlechter beschreiben kann, als es das schwächste Konformer tut. Genau dies ist jedoch hier der Fall. Trotz dieses pathologischen Verlaufs der Korrelations-Werte kann eine Aussage über die tatsächliche Zusammensetzung getroffen werden. Wird der, in der Gesamtübersicht (siehe Abbildung 4.94 links), blau eingefärbte Bereich gespreizt (siehe Abbildung 4.94 rechts), so ist für beide eingesetzten Alignment-Medien ein Optimum des konformationellen Ensembles bei  $x(\mathbf{82-1}) \approx 0.92$  zu erkennen.

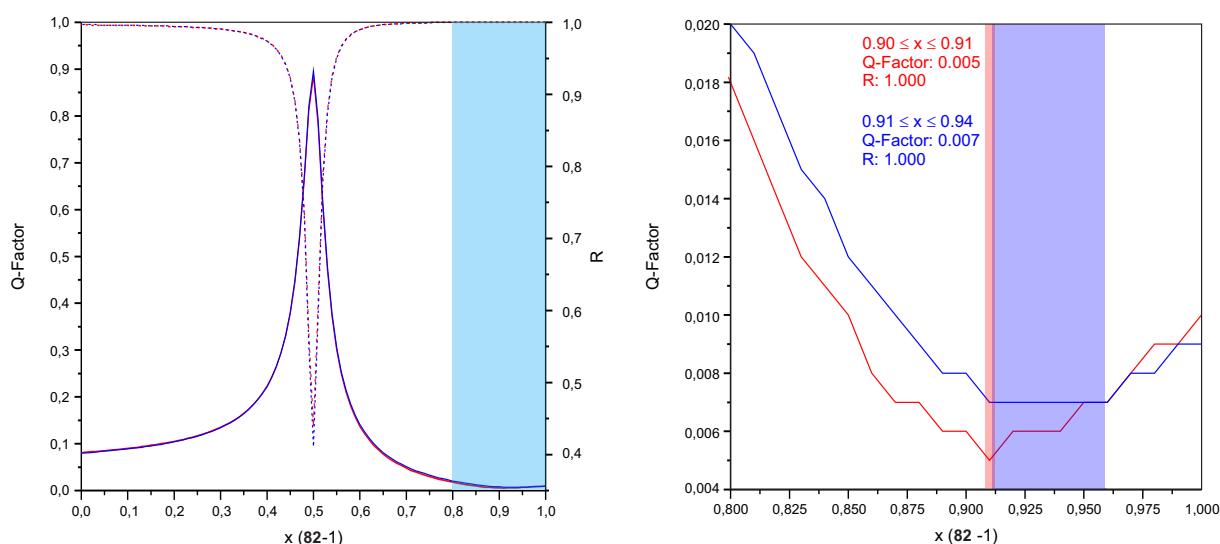


Abbildung 4.94 Verläufe des Q-Factors (durchgezogene Linie) und des Regressionskoeffizienten R (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit des Molenbruchs von Konformer **82-1** innerhalb des Konformer-Ensembles von (-)-Nicotin (-)-**82**. Links: Gesamter Molenbruch-Bereich. Rechts: Spreizung des Optimum-Bereichs. Die eingezeichneten Balken kennzeichnen den Optimum-Bereich des Konformer-Ensembles.

Der Verlauf der Korrelations-Werte mit dem Molenbruch der Konformere kann als Artefakt der gewählten MCST-Methode angesehen werden. Der *Alignment-Tensor* beschreibt im Zuge der Inkrementierung des Konformer-Ensembles eine gemittelte Orientierung, die in eine Struktur „übersetzt“ maximal verschieden von den als Input verwendeten Konformeren (und der Realität) ist. Abbildung 4.95 verdeutlicht den Sachverhalt. Da viele der korrespondierenden Bindungsvektoren an der Grenze der Kollinearität sind oder in einer Ebene liegen, ist das gesamte System nahe der Unterbestimmtheit und reagiert in der vorliegenden Sensibilität auf die MCST-Beschreibung der Konformer-Ensembles.

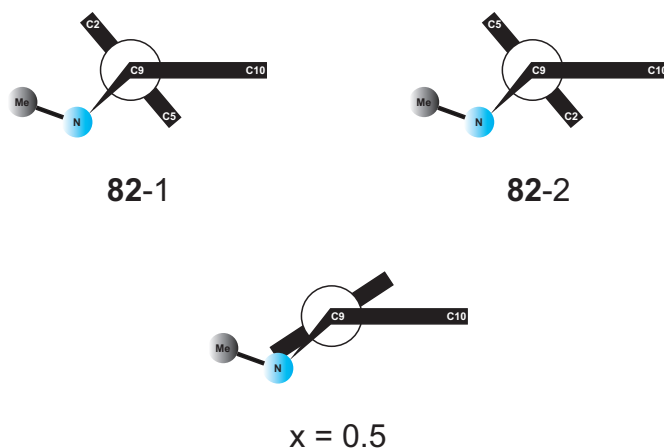


Abbildung 4.95 NEWMAN-artige Projektion der Konformere 1 und 2 des Nicotins **82**, sowie Auswirkung einer virtuellen Vermischung (1:1) dieser Konformere.

Als Ausweg kann die Anwendung der MCMT-Methode (vgl. Abschnitt 2.3) dienen, da dann die Orientierung jedes Konformeren durch einen diskreten *Alignment-Tensor* beschrieben und so die virtuelle Vermischung verhindert wird. Jedoch kann diese Methode mit dem vorliegenden Datensatz nicht durchgeführt werden, da für jeden Tensor mindestens fünf linear unabhängige RDCs notwendig sind.

Die zu den *Alignment-Tensoren* im Optimum-Bereich gehörigen Korrelationsdiagramme der experimentellen und mit Hilfe von hotFCHT zurück gerechneten Kopplungen sind in Abbildung 4.96 aufgetragen und zeigen eine hervorragende Übereinstimmung.

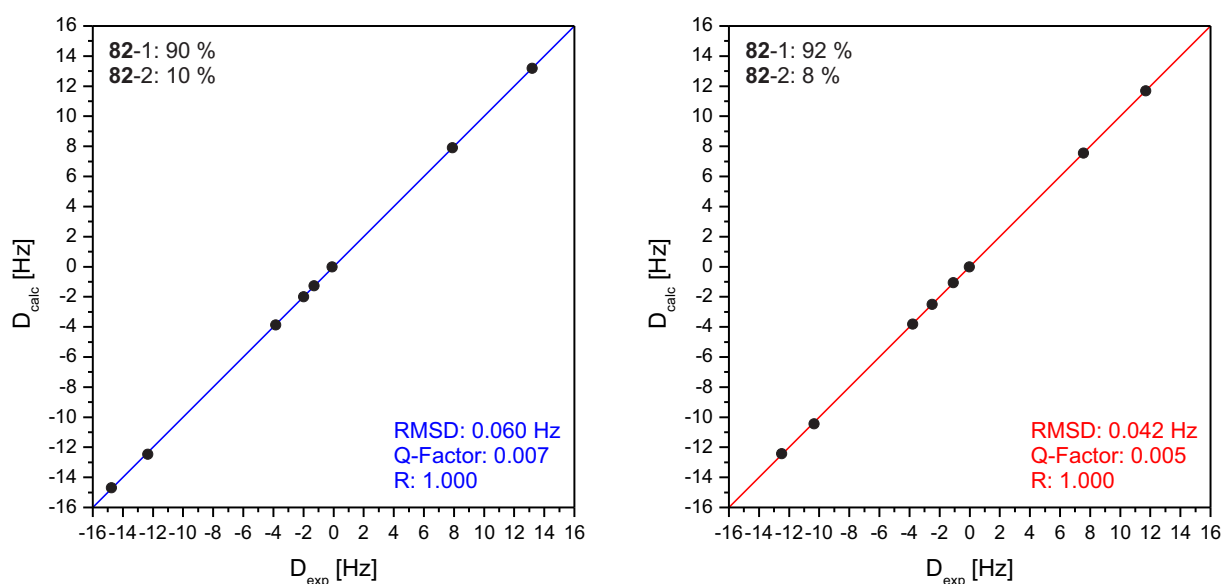


Abbildung 4.96 Korrelation der experimentellen Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  und der zurück gerechneten Kopplungen  $D_{\text{calc}}$  von (-)-Nicotin (-)-**82** in einer LLC-Phase von **PPA-d-Val** (blau, poly-*ent*-**5-3-84**, 17.5 % (w/w);  $\Delta\nu_Q = 57$  Hz;  $x(\mathbf{82-1})/x(\mathbf{82-2}) = 90/10$ ) und **PPA-L-Val** (rot, poly-**5-6-85**, 17.5 % (w/w);  $\Delta\nu_Q = 56$  Hz;  $x(\mathbf{82-1})/x(\mathbf{82-2}) = 92/8$ ).<sup>[202]</sup>

Mit  $\text{GCB} = 0.9973 \pm 0.0018$  kann beim Vergleich der korrespondierenden *Alignment-Tensoren* jedoch kein enantiodifferenzierender Effekt für die Orientierung von (-)-Nicotin (-)-**82** festgestellt werden.

Mit (-)-Cytisin (-)-**83**, einem Vertreter aus der Familie der Chinolizidin-Alkaloide, wurde auch die Kompatibilität der untersuchten LLC-Phasen gegenüber sekundären Aminen überprüft (siehe Abbildung 4.97). (-)-Cytisin (-)-**83** besitzt aufgrund des überbrückten Sechsrings, welcher über ein  $\text{sp}^2$ -Zentrum und dem amidischen Stickstoff mit dem Pyridon-System verbunden ist, eine starre Molekül-Geometrie.

Diese sollte mit Hilfe eines Konformeren in eine SCST-Analyse aufgeklärt werden können.

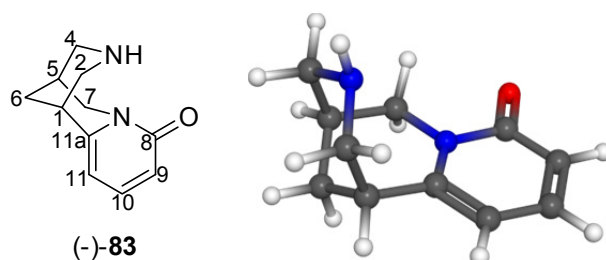


Abbildung 4.97 Strukturformel, Atom-Nummerierung, sowie Strukturmodell von (-)-Cytisin (-)-**83**.

Aufgrund von Isochronie an C6 und ungünstiger Signal-Überlappung an C2 konnten die Kopplungen der entsprechenden diastereotopen Methylengruppen nicht extrahiert werden. Alle anderen  $^1\text{D}_{\text{CH}}$ -Kopplungen sind in Form eines Balkendiagramms in Abhängigkeit der Absolutkonfiguration der LLC-Phase in Abbildung 4.98 aufgeführt.

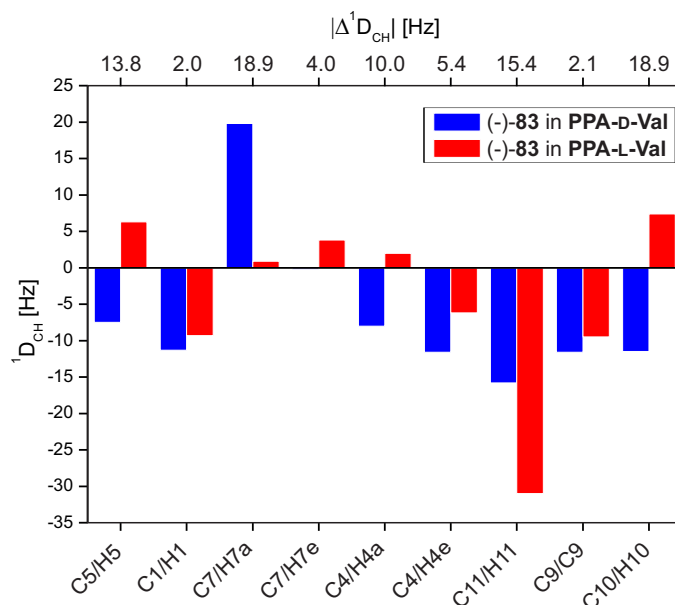


Abbildung 4.98 Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-Cytisin (-)-**83** in einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** (rot, poly-**5-6-86**; 17.4 % (w/w), 300 K,  $\Delta\nu_Q = 80$  Hz) und in einer LLC-Phase von **PPA-D-Val** (blau, poly-*ent*-**5-4-87** 17.7 % (w/w), 300 K,  $\Delta\nu_Q = 80$  Hz). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben.<sup>[202]</sup>

Für alle Kopplungen werden, trotz exakt identischer Quadrupolaufspaltung deutliche Unterschiede, teilweise mit unterschiedlichen Vorzeichen und/oder einer Differenz von fast 20 Hz, ermittelt. Abbildung 4.99 zeigt die Korrelationsdiagramme der experimentellen Kopplungen mit der aus der SVD-Analyse erhaltenen,



zurückgerechneten Kopplungen. In beiden Fällen kann eine hervorragende Übereinstimmung zwischen experimentellen und berechneten Werten festgestellt werden.

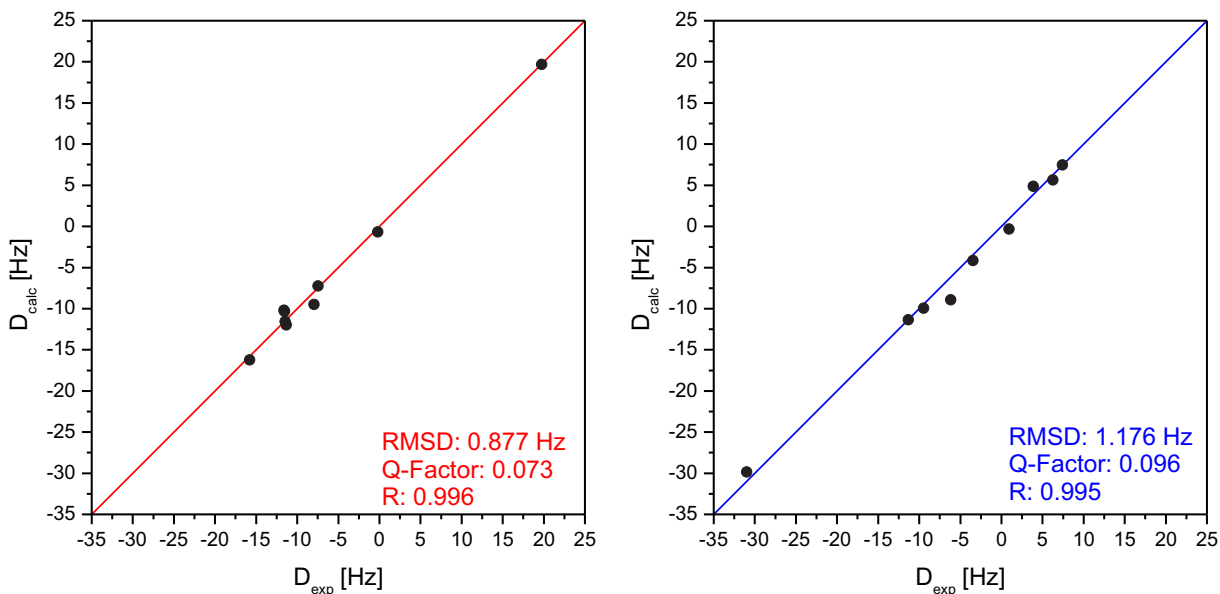
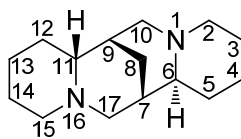


Abbildung 4.99 Korrelation der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{\text{calc}}$  für (-)-Cytisin (-)-**83**. Farbcodierung: In Rot **PPA-L-Val** (poly-**5-6-86**; 17.4 % (w/w), 300 K,  $\Delta v_Q = 80$  Hz) und in Blau **PPA-D-Val** (poly-*ent*-**5-4-87** 17.7 % (w/w), 300 K,  $\Delta v_Q = 80$  Hz).<sup>[202]</sup>

Erfreulicherweise liefert der Tensor-Vergleich mit  $\text{GCB} = 0.4911$  den Beleg für eine ausgeprägte enantiodifferenzierende Orientierung für (-)-Cytisin **83**.

Der letzte untersuchte und mit  $\text{pK}_s = 2.24$  basischste, alkalische Analyt der vorliegenden Dissertation ist (-)-Sparteine (-)-**84**.



(-)-**84**

Abbildung 4.100 Strukturformel und Atom-Nummerierung von (-)-Sparteine (-)-**84**.

Sparteine **84** ist vor allem bekannt als asymmetrischer Ligand für *s*-BuLi in enantioselektiven Deprotonierungen.<sup>[221]</sup> Dabei nehmen die Stickstoffe eine *cis*-Stellung zueinander ein und bilden so einen Chelat mit dem Metall. Obgleich diese Konformation die „populärere“ ist, ist diese Konformation für das „freie“ Sparteine nicht die einzige. Abbildung 4.101 zeigt die beiden Hauptkonformere. Hierbei ist

theoretischen Studien zufolge die Konformation **84-2** rund 13 kJ/mol energieärmer und sollte das Hauptkonformer darstellen.<sup>[222]</sup>

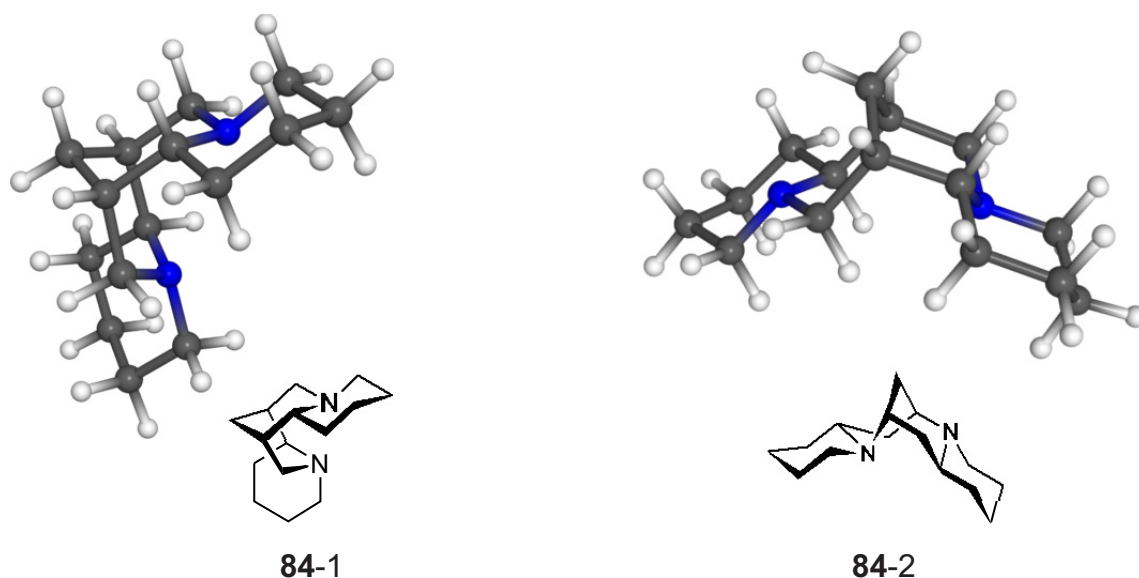


Abbildung 4.101 Konformere von (-)-Sparteïn **84**.

Beide unterscheiden sich maßgeblich durch die Konformation des zweiten Ringes (von links nach rechts). Hierbei ist die konformationelle Abfolge der Ringe für das Konformer **84-1** Sessel/Sessel/Sessel/Sessel und für das Konformer **84-2** Sessel/Boot/Sessel/Sessel. Der Unterschied in der Konformation des einen Rings hat eine konformationelle Reorganisierung des gesamten Gerüsts zur Folge, sodass die Stickstoff-Atome in der Konformation **84-2** *trans* zueinander orientiert sind. Eine Übersicht aller extrahierten  $^1\text{D}_{\text{CH}}$ -Kopplungen ist in Abhängigkeit der Absolutkonfiguration des verwendeten Mediums in Form eines Balkendiagramms in Abbildung 4.102A zu sehen. Die Kopplungen liegen im Bereich von  $\pm 25$  Hz, die Unterschiede bei Inversion der Konfiguration der verwendeten LLC-Phase sind hingegen überwiegend von geringem Betrag. Die Ergebnisse der MCST-Analyse sind in Abbildung 4.102B dargestellt. Die Inkrementierung des Konformer-Ensembles wurde in Schritten zu 1 % durchgeführt. Wie zu erkennen ist, spiegeln sich die Ergebnisse der vorher zitierten theoretischen Studie zu den Energieunterschieden der beiden Konformere auch in der RDC-Analyse wider. So finden sich die stärksten Korrelationen für die beiden diastereomorphen Messungen bei nahezu exklusiver Population des Konformers **84-2** und liefern somit einen wichtigen Hinweis auf die Validität der MCST-Analyse, in der Form wie sie hier durchgeführt wurden. Die aus

den jeweiligen Tensoren zurückgerechneten Kopplungen finden sich den experimentellen Kopplungen gegenübergestellt in Abbildung 4.102C in Form von Korrelationsdiagrammen und zeigen nochmals die hervorragende Übereinstimmung.

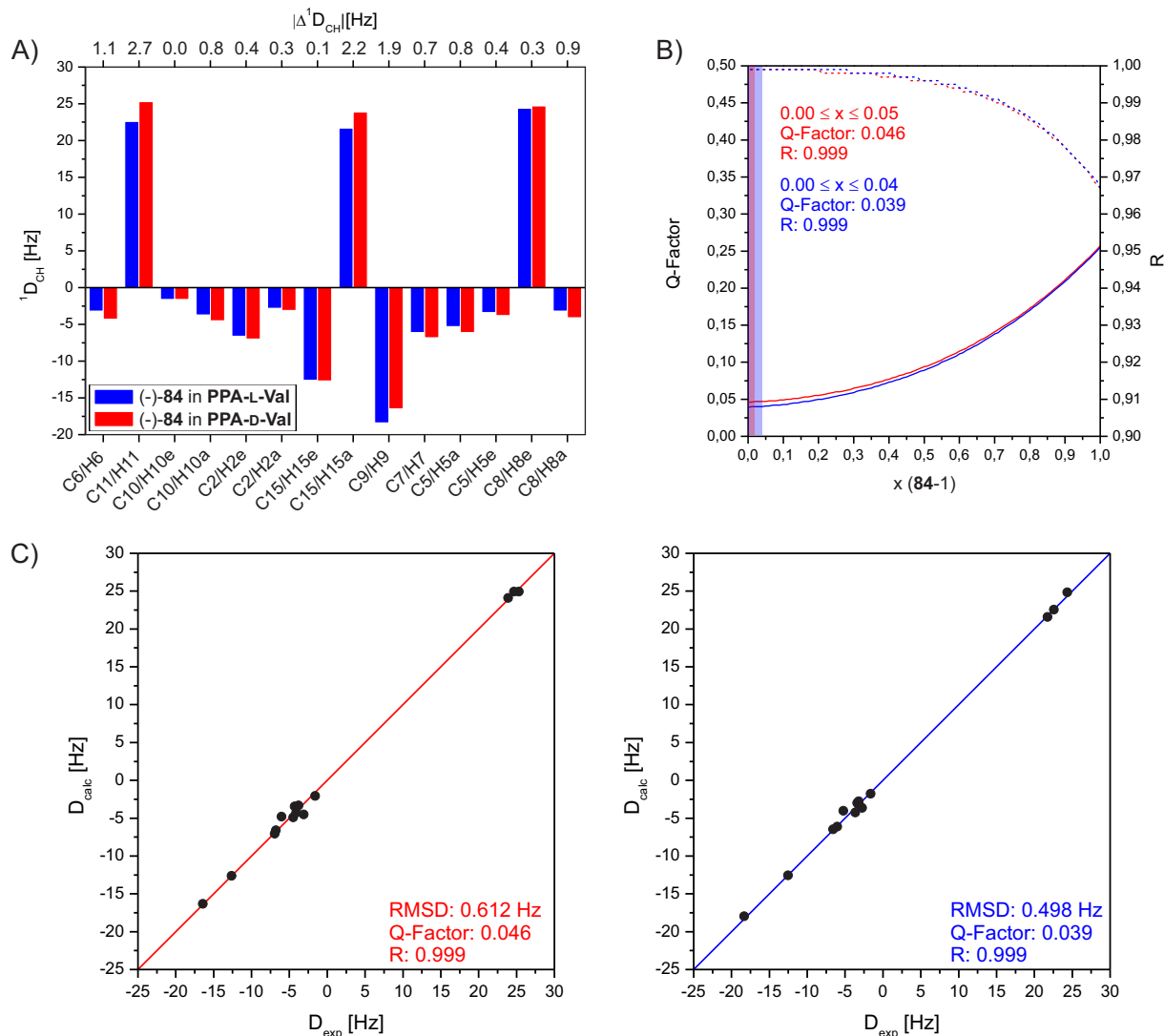


Abbildung 4.102 A) Balkendiagramm der Kopplungen von (-)-Sparte (-)-**84** in einer LLC-Phase von **PPA-L-Val** (blau, poly-**5-7-91**; 19.1 % (w/w), 300 K,  $\Delta\nu_Q = 96$  Hz) und in einer LLC-Phase von **PPA-D-Val** (rot, poly-*ent-5-4-90* 18.6 % (w/w), 300 K,  $\Delta\nu_Q = 95$  Hz). Die Differenz zwischen den Kopplungen ist in der oberen Skala angegeben. B) Verläufe des Q-Factors (durchgezogene Linie) und des Regressionskoeffizienten R (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit des Molenbruchs von Konformer **84-1** innerhalb des Konformer-Ensembles. Farbcodierung wie oben. Die eingezeichneten Balken kennzeichnen den Optimum-Bereich des Konformer-Ensembles. C) Zugehörige Korrelationen der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{\text{calc}}$ . Farbcodierung wie oben.<sup>[202]</sup>

Durch den Vergleich der Tensoren kann mit  $\text{GCB} = 0.9937 \pm 0.0032$  festgehalten werden, dass keine nennenswerte enantiodifferenzierende Orientierung für Spartein **84** beobachtet werden kann.

---

Es wurden im Rahmen der vorliegenden Dissertation dreizehn verschiedene Analyten in LLC-Phasen von **PPA-L/D-Val** untersucht. Dabei wurden neben der Strukturgeometrie vor allem auch die funktionellen Gruppen der Analyten variiert um die Kompatibilität gegenüber der LLC-Phase zu ermitteln. Es ist eine erfreuliche Tatsache, dass die Phase mit allen getesteten Funktionalitäten kompatibel ist. Dies ist insofern beeindruckend, als dass viele der getesteten Analyten Wasserstoffbrücken-Donoren (Alkohole, Amide, 2°Amine, Säuren) oder –Akzeptoren (Ketone, Aldehyde, Amide, 3°Amine) darstellen. Da die Helices des Alignment-Mediums über *intra*- und *interchain* Wasserstoffbrücken-Netzwerke stabilisiert sind und die ausgeprägte Dynamik der PPAs bekannt ist (vgl. Abschnitt 2.4.2.1), wäre zumindest bei einigen der Analyten eine destruktive Störung des LLC-Systems denkbar gewesen. Dies ist erfreulicherweise nicht der Fall.

Eine Systematik bezüglich des enantiodifferenzierenden Effekts in Abhängigkeit vom Analyten ist nicht zweifelsfrei ableitbar (siehe Abbildung 4.103). Allerdings ist zu beobachten, dass eine deutliche Enantiodifferenzierung ( $GCB < 0.9$ ) nur für solche Analyten gefunden wird, die Wasserstoffbrücken-Donoren darstellen (Alkohole, 2°-Amine, Säuren). Für alle Wasserstoffbrücken-Akzeptoren oder solche Verbindungen, die keine H-Brücken ausbilden können, kann keine (starke) enantiodifferenzierende Orientierung nachgewiesen werden. Mag dies im Rahmen der durchgeführten Messungen für **PPA-L/D-Val** zutreffen, fällt jedoch eine Pauschalisierung schwer. Zum einen ist die Datenlage trotz der dreizehn Analyten noch zu dünn und zum anderen – was wesentlich schwerer wiegt – kann bei **PPA-L-Ala** und **PPA-L-Abs** auch im Falle des reinen Kohlenwasserstoffs Pinen eine starke Enantiodifferenzierung festgestellt werden, die im Falle von **PPA-L-Abs** sogar die von IPC übertrifft. Natürlich sind die Polymersysteme verschieden, aber doch eng verwandt. Diese Verschiedenheit der LLC-Phasen untereinander ist als großer Vorteil zu verstehen. Abgesehen von der, im Hinblick auf die für „*model-free analyses*“ benötigten, angestrebten ausgeprägten Orthogonalität der induzierten Orientierungen zur Erzeugung von *multi alignment datasets* (siehe Abschnitt 2.5.1), ergibt sich aus dem oben erläuterten Sachverhalt die Möglichkeit, die Medien je nach Problemstellung auch im Hinblick auf deren unterschiedlichen enantiodifferenzierenden Aktivitäten einzusetzen und so auch für Analyten hohe

Enantiodifferenzierungen zu erzielen, die bei Verwendung von **PPA-L-Val** nicht möglich wären.

Eine tiefergehende Systematisierung als die Einordnung nach Wasserstoffbrücken-Donoren- und Akzeptoren in LLC-Phasen von **PPA-L-Val** ist auf der vorhandenen Datenbasis nicht möglich.

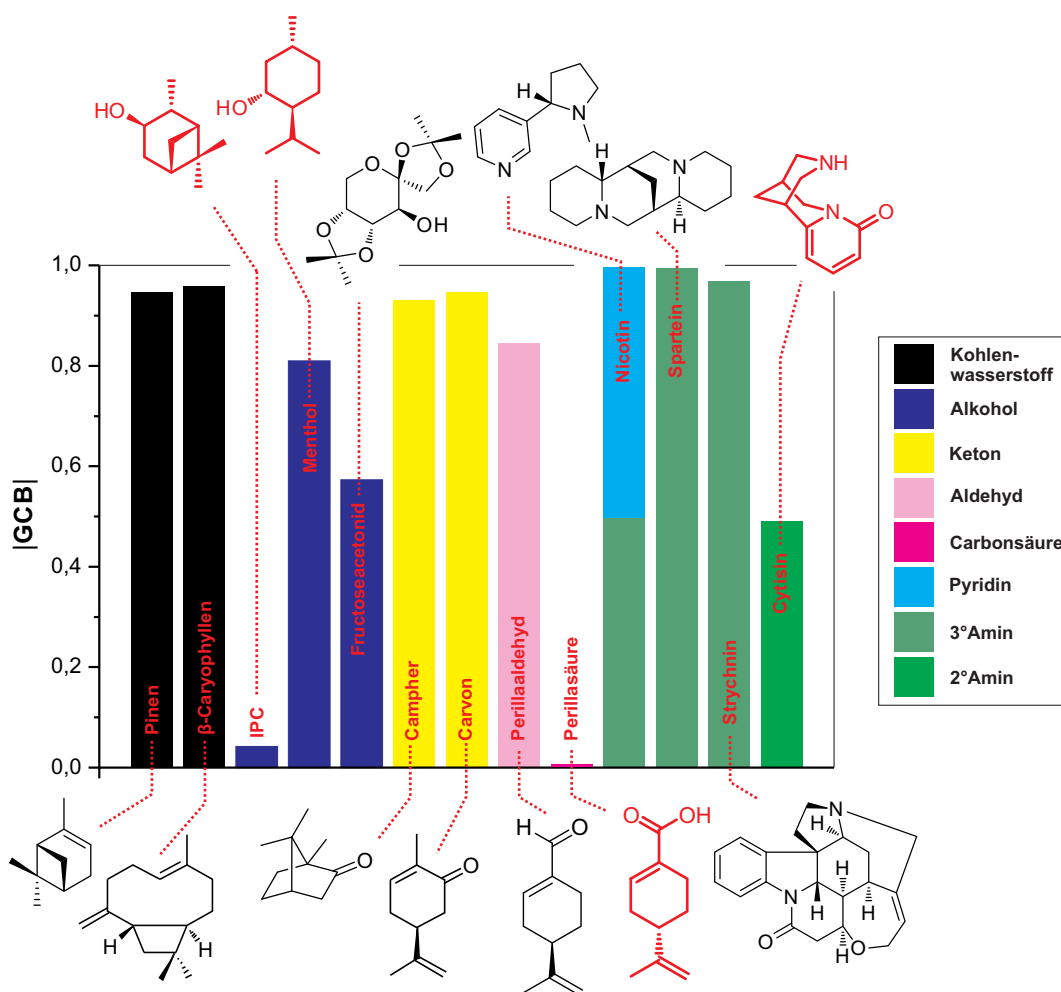


Abbildung 4.103 Übersicht der **GCB**-Werte der, in der vorliegenden Dissertation in LLC-Phasen von **PPA-L/D-Val** untersuchten, Analyten. Rot eingefärbt sind jene Analyten, welche als Wasserstoffbrücken-Donor auftreten können und deren Enantiomere stark differenziert werden.

Nachdem in diesem Abschnitt der Nachweis der Eignung von LLC-Phasen von **PPA-L/D-Val** als Alignment-Medium zur RDC-basierten Strukturanalyse geführt wurde, beschäftigt sich das folgende Kapitel als Praxisbeispiel mit der Analyse dreier mariner Naturstoffe.

#### 4.2.5 Anwendung der Valin-basierten LLC-Phase auf drei nicht kommerziell erwerbliche Naturstoffe

In Kooperation mit der Arbeitsgruppe von MATTHIAS KÖCK (AWI, Bremerhaven) bot sich die Möglichkeit die LLC-Phasen des Valin basierten Polymers **PPA-L-Val** an einer „realen“ Problemstellung anzuwenden.

KÖCK ET AL. und eine kooperierende Gruppe um CULIOLI (Université de Toulon, La Garde) isolierten mehrere diterpenoide Verbindungen aus Braunalgen der Sargassaceae-Familie (genauer: *Cystoseira baccata*), darunter die beiden in Abbildung 4.104 gezeigten Meroditerpene Chroman-2 **85** und Chroman-4 **86**. Diese beiden Strukturen stellen nach CULIOLI ET AL. C3-Epimere diastereomere Verbindungen dar.<sup>[223]</sup> Darüber hinaus geben die Autoren für beide Verbindungen eine *trans*-Verknüpfung für das Bicyclo[4.3.0]nonan-System an, so dass sich die Verbindungen ansonsten konstitutionell vollständig gleichen.

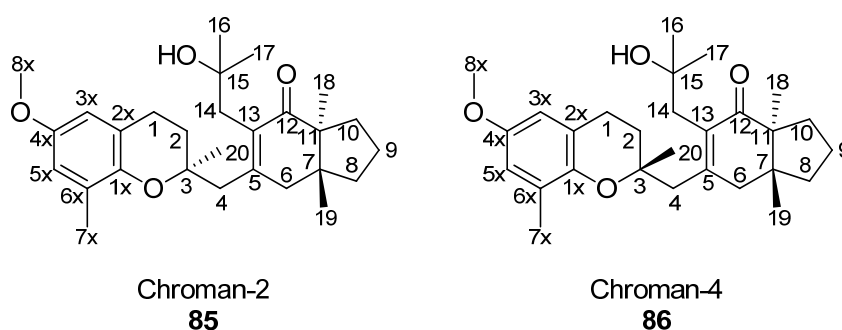


Abbildung 4.104 Strukturformeln und Atom-Nummerierung der von KÖCK ET AL. isolierten Meroditerpene **85** und **86**.

Obgleich offensichtlich eng verwandte Derivate dieser Verbindungen seit circa dreißig Jahren bekannt und untersucht sind, herrschen in der Literatur widersprüchliche Angaben zur (relativen) Konfiguration des Bicyclo[4.3.0]nonan-Systems (Abbildung 4.105, rot).<sup>[223-225]</sup>

So berichten RUBERTO ET AL. 1984 von der Isolierung mehrerer metaboler Biogenese-Produkte, darunter die beiden Methoxyphenole **87** und **88**.<sup>[225]</sup> Sie bestimmten die relative Konfiguration im Bicyclo[4.3.0]nonan-System über chemische Korrelation als *cis*-ständig. Circa zehn Jahre später berichten POIVETTI, BANAIGS und PRAUD von Strukturstudien zu weiteren Sekundärmetaboliten der Braunalgenspezies.<sup>[224]</sup> Sie bestimmen über NOE-Kontakte, analog zu RUBERTO ET AL., in allen von ihnen

untersuchten Verbindungen dieser Studie eine *cis*-Stellung der Methyl-Gruppen im Bicyclo[4.3.0]nonan-System, darunter auch in den beiden Chroman-Systemen **89** und **90**. Jedoch wurden in der Veröffentlichung weder die NOESY-Spektren zur Verfügung gestellt, noch wurden Angaben zu Kreuzsignal-Intensitäten gemacht.

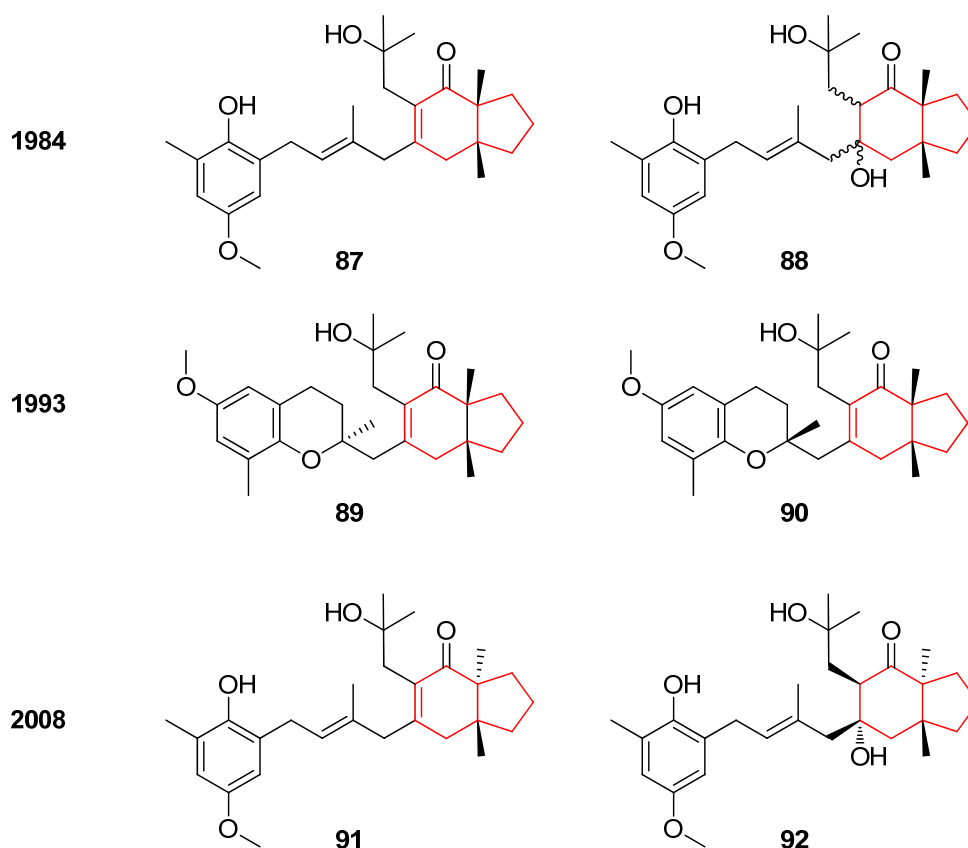
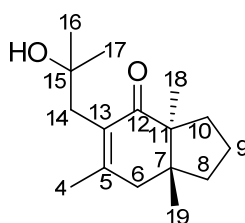


Abbildung 4.105 Historischer Überblick der widersprüchlichen Angaben zur Konfiguration im Bicyclo[4.3.0]nonan-System (rot eingefärbt) am Beispiel einiger Meroditerpene.

Nachdem circa 15 Jahre lange keine weiteren Untersuchungen zur Stereochemie dieser Substanzklasse durchgeführt wurden, berichteten 2008 CULIOLI ET AL. von der Isolierung sieben weiterer Meroditerpene dieser Familie.<sup>[223]</sup> Überraschenderweise kamen sie durch intensive NOE-Untersuchungen zu dem Schluss, dass alle Verbindungen, die sie in der Publikation vorstellten, ein *trans*-verknüpftes Bicyclo[4.3.0]nonan-System aufweisen. Darüber hinaus existieren keine signifikanten Unterschiede in den chemischen Verschiebungen  $\delta$  zwischen den 2008 publizierten Verbindungen **91** und **92** und den konstitutionell identischen, jedoch 1984 als *cis*-konfiguriert angenommenen Verbindungen **87** und **88**. Dieser verwirrende Sachverhalt legt den Schluss nahe, dass es zu Irrtümern bei der Bestimmung der relativen Konfiguration gekommen sein muss.

Eine Aufklärung der Verhältnisse mithilfe der RDC-Methode könnte als generelle Bestätigung oder Revidierung der bisherigen Angaben zur relativen Konfiguration des Bicyclo[4.3.0]nonan-Systems dienen, da ja mutmaßlich angenommen werden kann (muss), dass alle Vertreter dieser Naturstoff-Familie biosyntetisch identische Vorläufer besitzen. Die RDC-basierte Analyse der Chromane **85** und **86**, würde darüber hinaus klären, ob die Verbindungen identisch zu den 1993 publizierten Chromanen **89** und **90** sind, für die ebenfalls keine signifikanten Abweichungen in den  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -chemischen Verschiebungen  $\delta$  gefunden werden konnten und ob es sich tatsächlich um C3-Epimere handelt.

Neben den beiden (neuen) Chromanen **85** und **86**, wurde auch das 4*H*-Indenon **93** untersucht (siehe Abbildung 4.106).



**93**

Abbildung 4.106 Strukturformel und Atom-Nummerierung des 4*H*-Indenon-Derivats **93**.

Als strukturell einfachster Vertreter könnte anhand dieser Substanz die Problematik der relativen Konfiguration an C7 und C11 isoliert innerhalb des Bicyclo[4.3.0]nonan-Systems geklärt werden. Die Analysen der beiden Chromane **85** und **86** würde dann die Konfiguration des dritten stereogenen Zentrums klären (C3 in Verbindung **85** und **86**). Abbildung 4.107 illustriert das geplante Vorgehen anhand eines Flussdiagramms. Dem Diagramm folgend wären zur Klärung des Bicyclo[4.3.0]nonan-Systems zwei Analysen notwendig (SVD 1 und SVD 2), bei denen die experimentell bestimmten Kopplungen von **93**, sowie einmal die mittels DFT berechnete Struktur bei *cis*-Verknüpfung und einmal entsprechend die *trans*-Verknüpfung als Input verwendet werden. Danach würde Kenntnis über das Bicyclo[4.3.0]nonan-System herrschen und die so erhaltenen Informationen könnten verwendet werden, um Strukturkoordinaten für die Analyse der beiden Chromane **85** und **86** zu erzeugen. Die beiden erzeugten C3-epimere Modelle werden dann jeweils beide zur Analyse der experimentellen Daten der Chromane verwendet. Durch



Auswertung der aus den vier Analysen (SVD 3, SVD 4, SVD 5 und SVD 6) erhaltenen Korrelationen könnte geklärt werden, welcher Datensatz durch welche Struktur beschrieben wird und die ursprüngliche Frage nach der stereochemischen Relation der beiden Chromane geklärt werden.

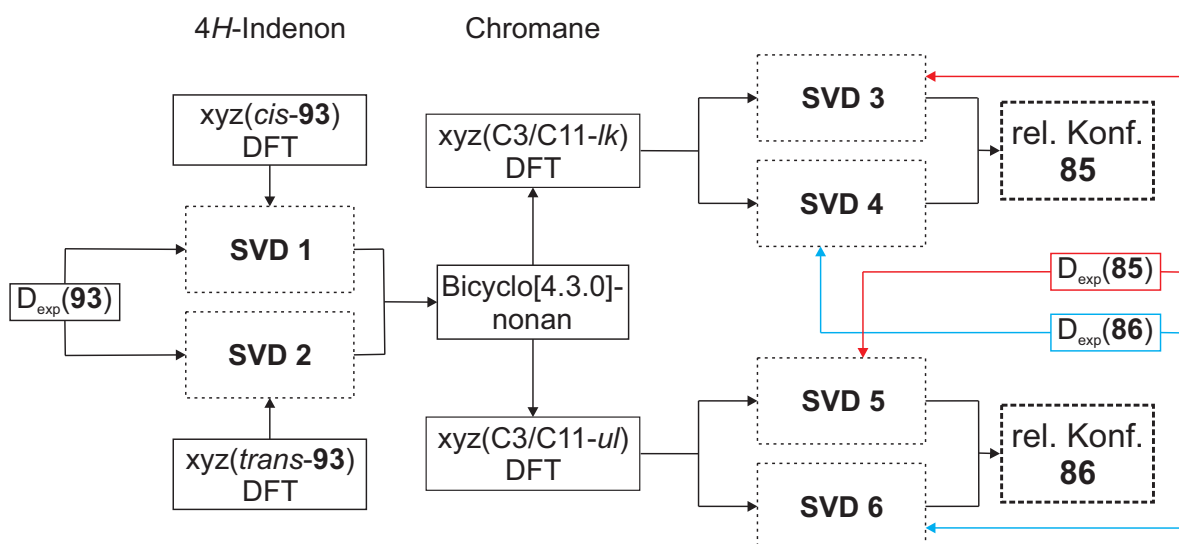


Abbildung 4.107 Flussdiagramm zum Vorgehen bei der Konformationsanalyse der Verbindungen **93**, **85** und **86**.

Die benötigten Atomkoordinaten für das 4*H*-Indenon-Derivat **93**, die neben den experimentellen Kopplungen (Probe: poly-5-5-92<sup>[202]</sup>) als Input in die SVD-Analyse einfließen, wurden in Kooperation mit PD DR. STEFAN IMMEL von der TU Darmstadt berechnet. Die hierbei erhaltenen Konformere für das *trans*-konfigurierte Ringgerüst von **93** sind in Abbildung 4.108 gezeigt.

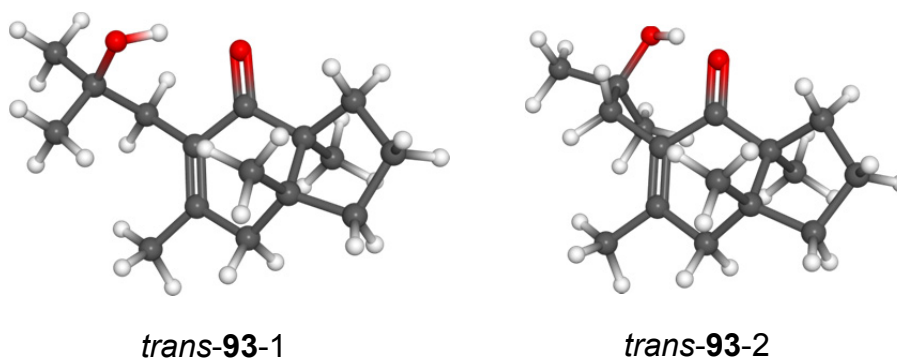


Abbildung 4.108 *Trans*-Konformere des 4*H*-Indenon-Derivats **trans-93**.

Aufgrund des, in der *trans*-Form, starren Bicyclo[4.3.0]nonan-Gerüsts unterscheiden sich die beiden Konformere nur in der Orientierung des exocyclischen Substituenten. Die SVD-basierte MCST-Analyse der dreizehn experimentell

bestimmten Kopplungen (siehe Tabelle 7.96) wurde zunächst unter Permutation aller diastereotopen Gruppen bei gleichzeitiger Inkrementierung (Schritte zu jeweils 1%) des Konformer-Ensembles durchgeführt. Es resultieren so  $2^5 = 32$  (Protonen an C9 sind isochron) verschiedene diastereotope Zuordnungen, für die jeweils alle Konformer-Ensembles betrachtet wurden. Die Klassifizierung der Ergebnisse wurde nach dem Q-Faktor und dem Regressions-Koeffizienten R vorgenommen. Hierbei wurden die stärksten Korrelationen stets für dieselbe diastereotope Zuordnung der endocyclischen Ring-Protonen gefunden, welche zusätzlich im Einklang mit den Ergebnissen einer von KÖCK und CULIOLI durchgeführten NOE-basierten Studie steht. Jedoch konnten sowohl die beiden diastereotopen Protonen H14A und H14B, als auch die beiden Methylgruppen C16 und C17 weder über NOE-Kontakte, noch über die RDC-basierte Analyse zweifelsfrei zugeordnet werden. Es verbleiben somit – bei sicher zugeordnetem Ring-System – vier mögliche diastereotope Zuordnungen, die sich durch Permutation der exocyclischen Positionen ergeben (Tabelle 4.7).

Tabelle 4.7 Übersicht über chemischen Verschiebungen, sowie die diastereotope Zuordnung für *trans*-**93**. Die Zuordnungen variieren in der diastereotopen Zuordnung der Protonen an C14 und der beiden Methylgruppen an C15 (C16/17).

		$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	Zuordnung 1.1	Zuordnung 1.2	Zuordnung 2.1	Zuordnung 2.2
C4	H4	22.3	1.92	-	-	-	-
C5	-	153.6	-	-	-	-	-
C6	H6A	44.5	2.57	pro-R (Re)	pro-R (Re)	pro-R (Re)	pro-R (Re)
	H6B		2.21	pro-S (Si)	pro-S (Si)	pro-S (Si)	pro-S (Si)
C7	-	44.6	-	-	-	-	-
C8	H8B	35.0	1.75	pro-R (Re)	pro-R (Re)	pro-R (Re)	pro-R (Re)
	H8A		1.53	pro-S (Si)	pro-S (Si)	pro-S (Si)	pro-S (Si)
C9	H9A	19.0	1.74	isochron	isochron	isochron	isochron
	H9B						
C10	H10A	29.4	1.98	pro-R (Re)	pro-R (Re)	pro-R (Re)	pro-R (Re)
	H10B		1.46	pro-S (Si)	pro-S (Si)	pro-S (Si)	pro-S (Si)
C11	-	54.9	-	-	-	-	-
C12	-	208.3	-	-	-	-	-
C13	-	130.8	-	-	-	-	-
C14	H14A	39.5	2.61	pro-R (Re)	pro-R (Re)	pro-S (Si)	pro-S (Si)
	H14B		2.43	pro-S (Si)	pro-S (Si)	pro-R (Re)	pro-R (Re)
C15	-	71.4	-	-	-	-	-
C16	H16	29.4	1.12	pro-S (Si)	pro-R (Re)	pro-S (Si)	pro-R (Re)
C17	H17	30.8	1.24	pro-R (Re)	pro-S (Si)	pro-R (Re)	pro-S (Si)
C18	H18	21.3	1.05	-	-	-	-
C19	H19	22.8	0.86	-	-	-	-

Wie Abbildung 4.109A zeigt, hat eine Vertauschung der beiden Protonen an C14 nur sehr geringe Auswirkungen auf die Korrelations-Werte am Optimum der Ensemble-

Zusammensetzung, jedoch aber eine drastische Auswirkung auf die Lage des Optimums (also die Komposition des Konformer-Ensembles). Des Weiteren fällt eine Entscheidung für eine Zuordnung zusätzlich schwer, da für Zuordnung 1.1 (rot) zwar R eine starke Korrelation als für Zuordnung 2.1 (blau) anzeigt, bei Betrachtung des Q-Factors die Sachlage jedoch genau vertauscht ist.

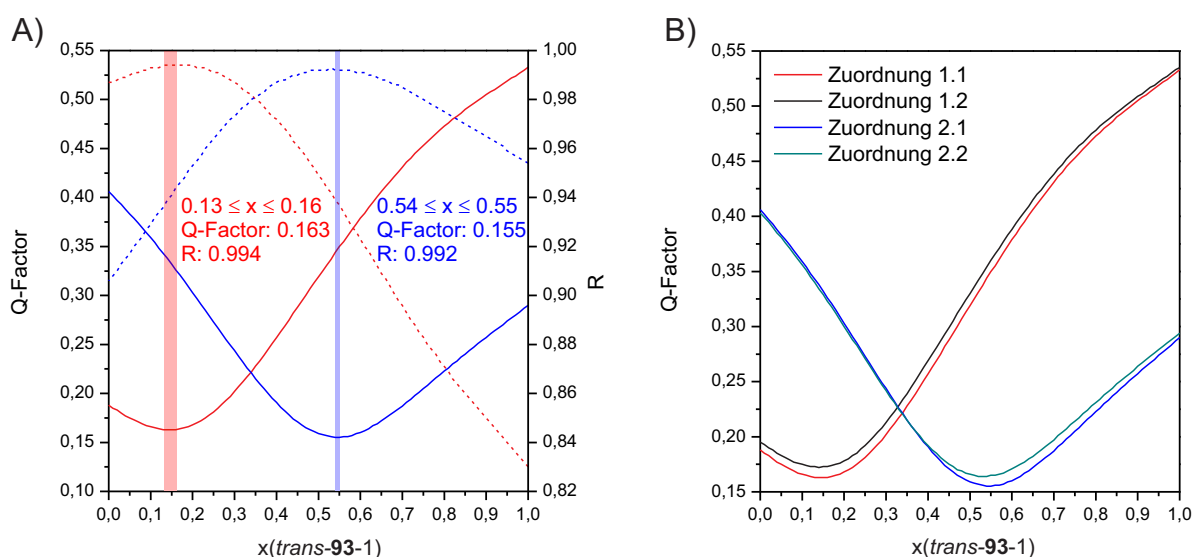


Abbildung 4.109 A) Verläufe des Q-Factors (durchgezogene Linie) und des Regressionskoeffizienten R (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit des Molenbruchs von Konformer *trans-93-1* innerhalb des Konformer-Ensembles und in Abhängigkeit der diastereotopischen Zuordnung der Protonen an C14. Rot: Zuordnung 1.1; Blau: Zuordnung 2.1. B) Verläufe des Q-Factors in Abhängigkeit des Molenbruchs von Konformer *trans-93-1* innerhalb des Konformer-Ensembles und in Abhängigkeit der diastereotopischen Zuordnung der Protonen an C14, sowie der diastereotopischen Zuordnung der beiden Methylgruppen C16 und C17. Die Inkrementierung wurde für A) und B) in Schritten zu 1 % durchgeführt.

Abbildung 4.109B zeigt, dass auch die Zuordnung der benachbarten Methylgruppen C16 und C17 nur tendenziell möglich ist. Da beide eine sehr ähnliche Kopplung besitzen, wirkt sich eine Vertauschung der beiden Gruppen nur schwach aus (Zuordnung 1.1 gegenüber 1.2 und Zuordnung 2.1 gegenüber 2.2). Die korrespondierenden Korrelationsdiagramme der experimentellen Kopplungen gegenüber den von hotFCHT zurückgerechneten Kopplungen sind in Abbildung 4.110 gezeigt.

Als Zwischenfazit kann an dieser Stelle also festgehalten werden, dass das Ringgerüst mit großer Sicherheit anhand der vorhandenen Datenlage zugeordnet werden kann, eine vollständige diastereotope Zuordnung des Analyten aber weder auf Basis der NOE-Daten, noch mithilfe der RDC-Methode getroffen werden kann.

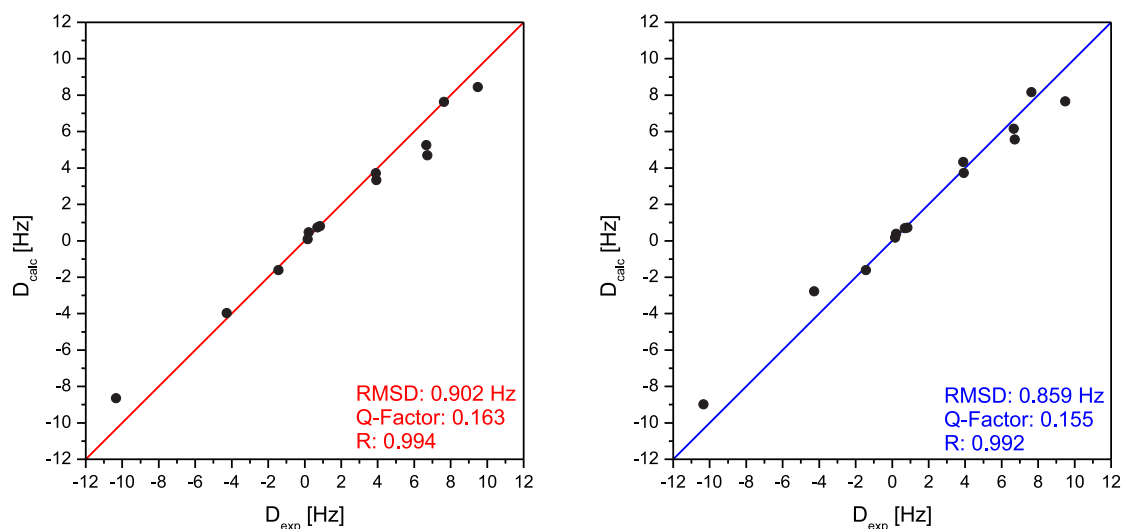


Abbildung 4.110 Korrelationen der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{\text{calc}}$  für die Strukturen des 4*H*-Indenon-Derivats *trans*-**93**. Farbcodierung: Rot: Zuordnung 1.1; Blau: Zuordnung 2.1 (s. Tabelle 4.7).

Die ursprüngliche Fragestellung nach der relativen Konfiguration des Bicyclo[4.3.0]nonan-Gerüsts konnte jedoch trotzdem zweifelsfrei aufgeklärt werden. Hierzu musste lediglich das Vorgehen unter Verwendung der entsprechenden Konformer-Strukturen für das *cis*-verknüpfte Ringsystem wiederholt werden. Abbildung 4.111 zeigt die hierfür berücksichtigten Konformere

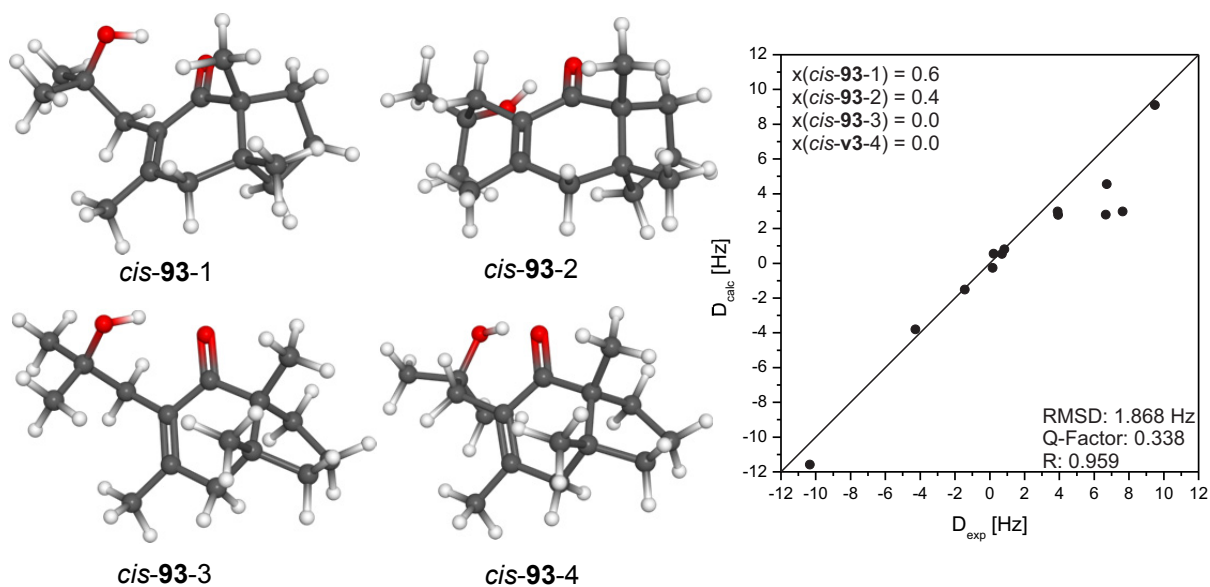


Abbildung 4.111 *Cis*-Konformere des 4*H*-Indenon-Derivats *cis*-**93**, sowie die stärkste zugehörige Korrelation von experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  und den zurückgerechneten Kopplungen  $D_{\text{calc}}$ . Es wurden die experimentellen Kopplungen aus Tabelle 7.96 verwendet.

Anders als im *trans*-Fall, ist im Falle einer *cis*-Verknüpfung mehr Dynamik im Ringgerüst möglich, sodass auf Basis der Dichte-Funktional Berechnungen zwei Ring-

Konformere zur Beschreibung notwendig sind. Die Zahl der Konformere verdoppelt sich zusätzlich dadurch, dass analog der Verhältnisse im *trans*-verknüpften Ringgerüst die Stellung des exocyclischen Substituenten durch jeweils zwei Konformere zu beschreiben ist. Die diastereotope Zuordnung im Bicyclo[4.3.0]nonan-Gerüst gemäß den Berechnungen für das *trans*-Isomer konstant gehalten und eine Permutation nur an den unklaren exocyclischen Positionen an C14 und den beiden Methyl-Gruppen C16 und C17 durchgeführt. Wie in Abbildung 4.111 zu sehen ist, weist das Korrelationsdiagramm von experimentellen und zurückgerechneten Kopplungen für die diastereotope Zuordnung mit der stärksten Korrelation eine deutlich schwächere Korrelation auf als die beiden Korrelationen die im Falle des *trans*-verknüpften Ringgerüsts ermittelt werden konnten. Die *trans*-Konfiguration für das Bicyclo[4.3.0]nonan-Gerüst ist damit mit an Sicherheit grenzender Wahrscheinlichkeit nachgewiesen.

Als nächstes folgte die Analyse von Chroman **85** (Abbildung 4.112), die ganz ähnlich dem eben besprochenen Vorgehen durchgeführt wurde.

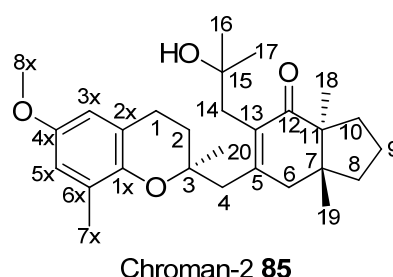


Abbildung 4.112 Strukturformel und Atom-Nummerierung von Chroman-2 **85**.

Analog den Verhältnissen des zuvor besprochenen *trans*-konfigurierten 4*H*-Indenon-Derivats *trans*-**93** ist das Bicyclo[4.3.0]nonan-Gerüst so starr, dass es durch nur eine Konformation beschrieben werden kann. Die mögliche Stellung der beiden exocyclischen Substituenten relativ zueinander kann durch vier Konformere beschrieben werden. Theoretisch und korrekterweise ist die Anzahl der zu berücksichtigenden Konformere jedoch doppelt so groß, da die Stellung des aromatischen Methoxy-Substituenten ebenfalls einer Rotation um die C-O-Bindung unterliegt. Jedoch kann die korrespondierende  $^1D_{CH}$ -Kopplung nicht gemäß VERDIER ET AL. in eine  $^1D_{CO}$ -Kopplung umgerechnet werden und der Rotation der Methylgruppe somit nicht Rechnung getragen werden.<sup>[38]</sup> Diese Kopplung fließt

deswegen nicht in die SVD-basierte Analyse als Input ein. Des Weiteren hat eine Rotation um diese Bindung keinerlei konformationelle Reorganisation des restlichen Molekülgerüsts zur Folge, sodass sich diese Konformere energetisch wenig unterscheiden. Aus diesem Grund wurden nur die vier in Abbildung 4.113 gezeigten Konformere in der Analyse berücksichtigt.

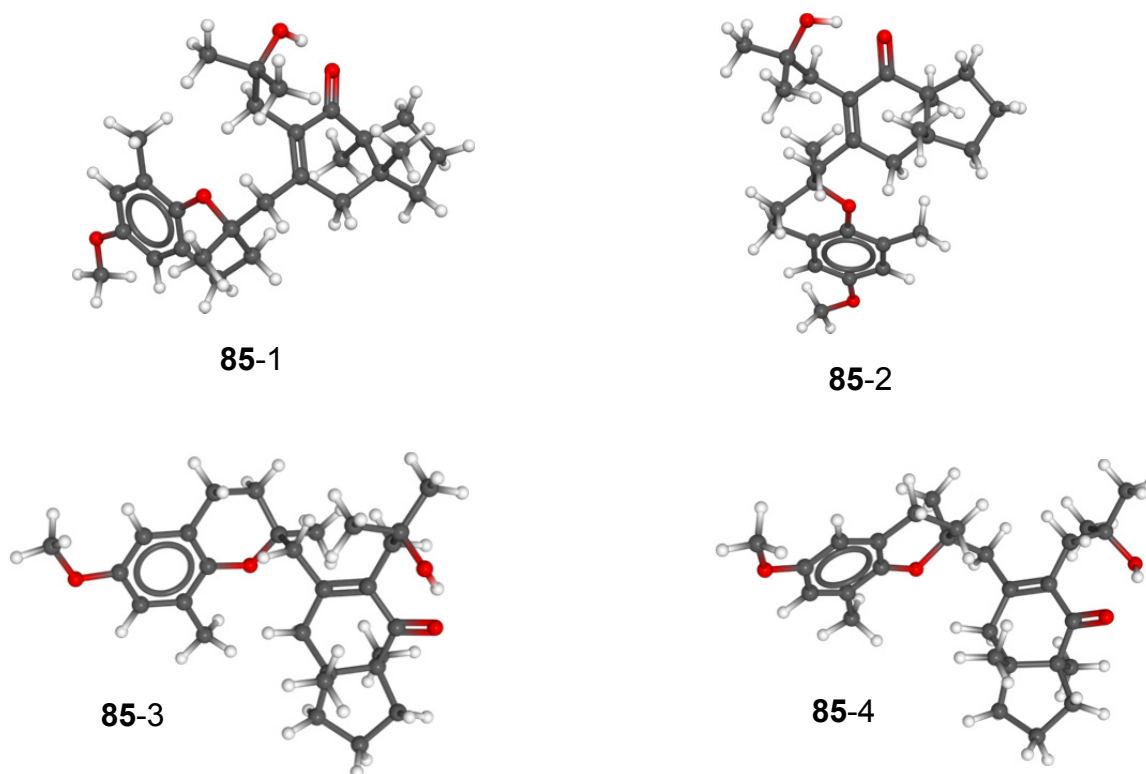


Abbildung 4.113 Konformere von Chroman-2 **85**.

Für die SVD standen lediglich dreizehn Kopplungen zur Verfügung (Probe: poly-5-5-93<sup>[202]</sup>), da vier diastereotope Protonenpaare isochron sind (H1A und H1B, H2A und H2B, H9A und H9B, H14A und H14B) und drei Kopplungen aufgrund ungünstiger Signalüberlagerung nicht auswertbar waren (H4A, H8B und H10A; Übersicht über alle Kopplungen in Tabelle 7.97 und Tabelle 7.98). Wie im Beispiel zuvor, wurde auch für das Chroman-2 **85** zunächst die Permutation aller diastereotoper, nicht isochroner Gruppen durchgeführt und simultan das Konformeren-Ensemble in Schritten zu je 5 % variiert (MCST-Methode). Die 56672 resultierenden Tensoren wurden gemäß der korrespondierenden Q-Faktoren sortiert, wobei auf den vorderen Rängen ausschließlich die diastereotope Zuordnung gefunden, die mit den Ergebnissen einer unabhängig durchgeführten NOE-Analyse im Einklang steht (siehe Tabelle 4.8 auf Seite 188). Da für Chroman 2 **85** die Methyl-

Gruppen C16 und C17 deutlich verschiedene Kopplungen aufweisen ( $^1D_{C16C15} = -0.45$  Hz und  $^1D_{C17C15} = -1.90$  Hz), verläuft die diastereotope Zuordnung in diesem Fall wesentlich eindeutiger als noch im Falle des 4*H*-Indenon-Derivats **93**. Dies kann als Hinweis auf eine geringere Flexibilität der exocyclischen Substituenten gedeutet werden. Des weiteren liegt Isochronie an C14 vor, sodass diese Kopplungen, die beim 4*H*-Indenon-Derivats **93** keine eindeutige Zuordnung zuließen, nicht berücksichtigt werden können.

Abbildung 4.114 zeigt nun den Verlauf des Q-Faktors und des Regressions-Koeffizienten R in Abhängigkeit von der Zusammensetzung des Konformer-Ensembles, sortiert nach aufsteigendem Q-Faktor (also schwächer werdender Korrelation) für alle 1771 möglichen Kombinationsmöglichkeiten (linker Graph) und eine Spreizung der besten dreißig Kompositionen (rechter Graph). Wie zu erkennen ist, werden die stärksten Korrelationen überwiegend von solchen Ensembles besetzt in denen Konformer **85-2** dominiert.

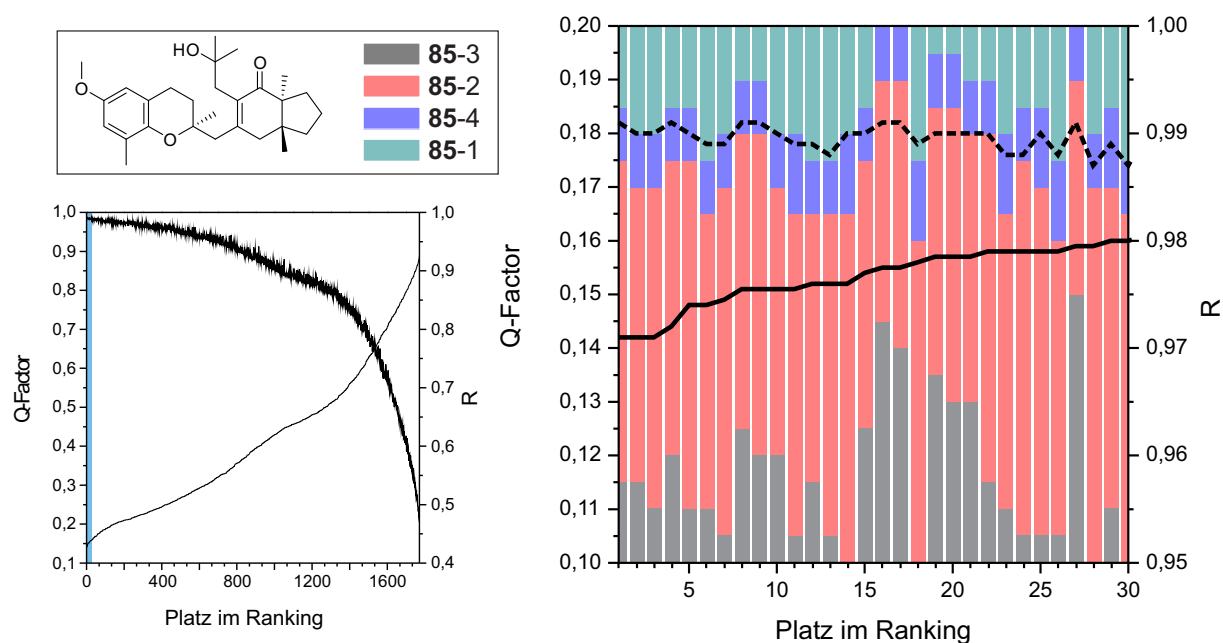


Abbildung 4.114 Verlauf des Q-Faktors (durchgezogene Linie) und des Regressions-Koeffizienten R (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit des Konformer-Ensembles für Chroman-2 **85**. Sortierung nach aufsteigendem Q-Faktor. Links: Übersicht über alle 1771 Konformer-Ensembles. Rechts: Übersicht über die dreißig Ensembles mit der stärksten Korrelation. Die gestapelten Balken geben die jeweilige Zusammensetzung des Konformer-Ensembles an.

Abbildung 4.113A zeigt die Korrelation der experimentellen Kopplungen gegenüber den mithilfe von hotFCHT zurückgerechneten Kopplungen für das Konformer-Ensemble mit der stärksten Korrelation (Ranking Platz1 ).

Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 4.113B das beste Resultat im Falle der Verwendung der Konformere des C-3-Epipimers als Strukturmodell (Chroman-4 **86**, Konformere in Abbildung 4.114). Es ist deutlich zu erkennen, dass die Korrelation im Falle der Strukturen von Chroman-2 **85** wesentlich stärker ist, als im Falle der Strukturen von Chroman-4 **86**. Die angenommene Relativkonfiguration (C3/C11-*lk*) von Chroman-2 **85** kann somit als bestätigt angesehen werden

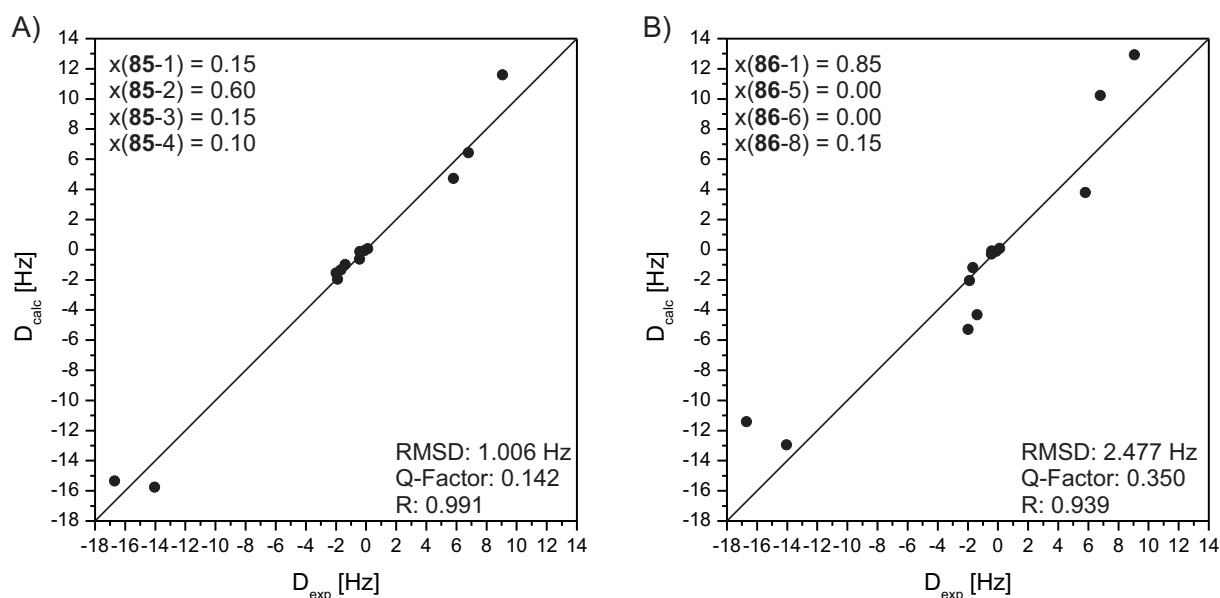


Abbildung 4.115 Korrelationen der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{\text{calc}}$  für das beste Struktur-Ensemble bei Verwendung der Strukturen von A) Chroman-2 **85** und B) des C-3-Epipimers Chroman-4 **86**. Es wurden die experimentellen Kopplungen aus Tabelle 7.98 verwendet.

Ein analoges Vorgehen wurde auch zur Analyse von Chroman-4 **86** (als C-3-Epimer von **85** angenommen) angewandt (Abbildung 4.116).

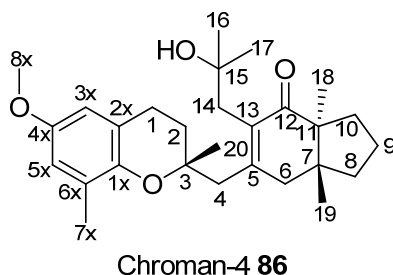


Abbildung 4.116 Strukturformel und Atom-Nummerierung von Chroman-2 **86**.



Die mithilfe von Dichte-Funktional Rechnungen erzeugten Konformere sind in Abbildung 4.114 gezeigt und beschreiben analog den Verhältnissen bei Chroman-2 **85** die Stellung der exocyclischen Substituenten zueinander. Auch in diesem Fall wurde die Rotation der aromatischen Methoxy-Gruppe mit analoger Argumentation nicht berücksichtigt.

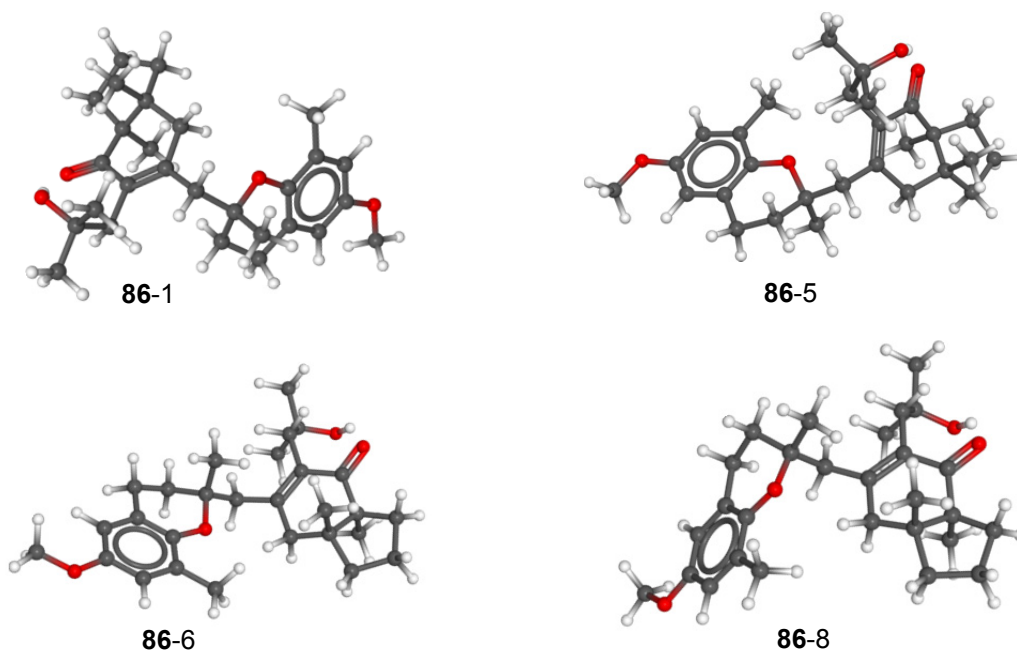


Abbildung 4.117 Konformere von Chroman-4 **86**.

Aufgrund von Isochronie (H1A und H1B, H2A und H2A, H6A und H6B, H9A und H9B) und ungünstiger Signalüberlagerung bei vier weiteren Signalen konnten lediglich zwölf Kopplungen (Probe: poly-5-5-94<sup>[202]</sup>) der SVD-basierten Analyse zugeführt werden. Es wurden wieder alle diastereotopen, nicht isochronen Gruppen permutiert und gleichzeitig das Ensemble der Konformere in Schritten zu 5 % inkrementiert. Da die diastereotopen Protonen an C4 durch ungünstige Signalüberlagerung nicht auswertbar waren und somit nicht in der Permutation berücksichtigt werden konnten, ergaben sich dieses Mal nur 28336 Kombinationen. Die Sortierung dieser Kombinationen nach aufsteigendem Q-Faktor ergibt auf den vordersten Rängen erneut ausschließlich solche diastereotope Zuordnungen, die mit der Zuordnung einer unabhängig durchgeführten NOE-Analyse im Einklang stehen. Analog dem Vorgehen für Chroman-2 **85** zeigt nun Abbildung 4.115 für Chroman-4 **86** den Verlauf des Q-Faktors und des Regressions-Koeffizienten R in Abhängigkeit der 1771 möglichen Konformer-Ensembles, sortiert nach aufsteigendem Q-Faktor (linker

Graph). Die Spreizung der besten dreißig Ensembles (rechter Graph) macht deutlich, dass die stärksten Korrelationen mit solchen Ensembles verknüpft sind, die sich im Wesentlichen aus den Konformeren **86-1** und **86-6** zusammensetzten.

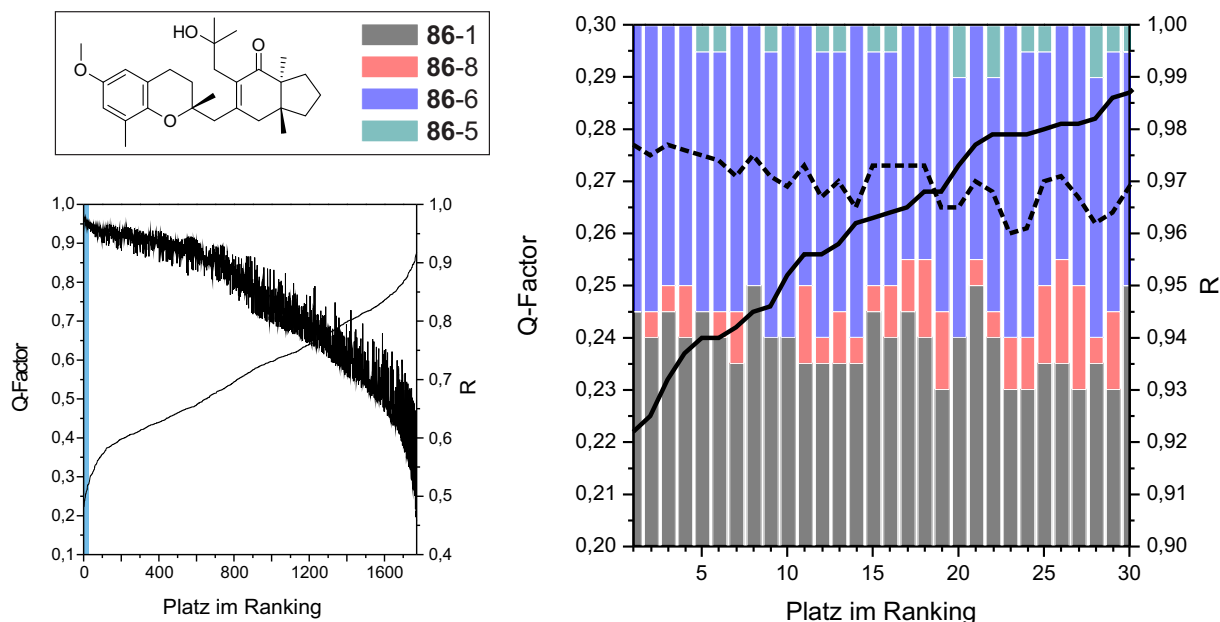


Abbildung 4.118 Verlauf des Q-Faktors (durchgezogene Linie) und des Regressions-Koeffizienten R (gestrichelte Linie) in Abhängigkeit des Konformeren-Ensembles für Chroman-4 **86**. Sortierung nach aufsteigendem Q-Faktor. Links: Übersicht über alle 1771 Konformer-Ensembles. Rechts: Übersicht über die dreißig Ensembles mit der stärksten Korrelation. Die gestapelten Balken geben die jeweilige Zusammensetzung des Konformeren-Ensembles an.

Die zur stärksten Korrelation korrespondierende Auftragung der experimentellen Kopplungen gegen die mittels hotFCHT zurückgerechneten Kopplungen ist in Abbildung 4.119A gezeigt. Es muss an dieser Stelle jedoch festgehalten werden, dass die Korrelations-Koeffizienten insgesamt deutlich schwächer sind, als es beim C-3-Epimeren Chroman-2 **85** und dem 4*H*-Indenon-Derivat **93** der Fall war. Die hierfür in Frage kommenden Ursachen sind natürlich alle in den zur Analyse benötigten Eingabedaten zu suchen. Zum einen könnten beispielsweise die verwendeten Strukturen unzureichend zur Beschreibung des nativen Konformer-Ensemble sein. Die Gründe könnten jedoch genauso gut in den experimentellen Kopplungen liegen.

Nichtsdestotrotz kann eine klare Differenzierung zur C3-epimeren Struktur (Chroman-2 **85**) getroffen werden. Abbildung 4.119B zeigt hierzu die Korrelation der experimentellen und zurückgerechneten Kopplungen des besten Ensembles bei

Verwendung der Konformere von Chroman-2 **85** als Input-Strukturen. Die Korrelation ist nun deutlich schwächere als es noch zuvor der Fall war. Somit kann auch für Chroman-4 **86** die angenommene Relativkonfiguration als bewiesen angesehen werden.

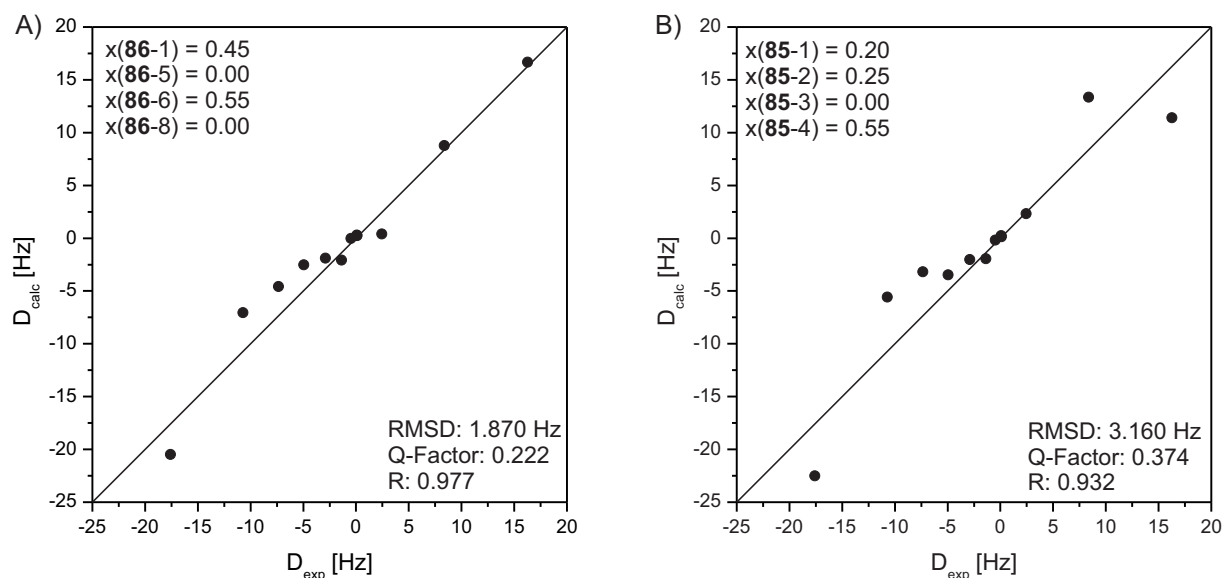
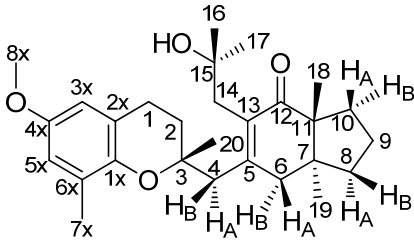
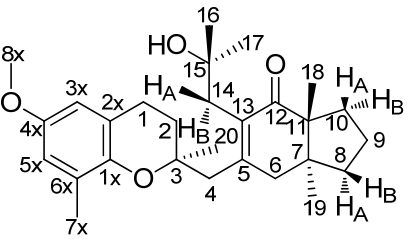


Abbildung 4.119 Korrelationen der experimentell bestimmten Kopplungen  $D_{\text{exp}}$  und der zurückgerechneten Kopplungen  $D_{\text{calc}}$  für die Strukturen von A) Chroman-4 **86** und B) des C-3-Epimers Chroman-2 **85**. Es wurden die experimentellen Kopplungen aus Tabelle 7.100 verwendet.

Eine Übersicht der ermittelten diastereotopen Zuordnungen der beiden Chromane **85** und **86** findet sich in Tabelle 4.8.

Tabelle 4.8

Übersicht über die chemischen Verschiebungen  $\delta$ , sowie die diastereotopie Zuordnung für die beiden untersuchten Chromane **85** und **86**.

Chroman-2 <b>85</b>					Chroman-4 <b>86</b>				
									
		$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	Zuordnung			$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	Zuordnung
C1	H1A H1B	22.6	2,79	isochron			22,5	2,80	isochron
C2	H2A H2B	33.7	1,84	isochron			32,5	1,75	isochron
C3	-	76.4	-	-			76.8	-	-
C4	H4B H4A	44.9	2.52 2.71	pro-R (Re) pro-S (Si)			45.1	2.58 2.74	_[a] _[a]
C5	-	154.5	-	-			154	-	-
C6	H6B H6A	44,4	2,23 3,03	pro-R (Re) pro-S (Si)			43,6	2,66	isochron
C7	-	44,9	-	-			45,6	-	-
C8	H8A H8B	35,1	1,53 1,76	pro-S (Si) pro-R (Re)			34,9	1,53 1,72	pro-S (Si) pro-R (Re)
C9	H9A H9B	19,0	1,75	isochron			18,8	1,73	isochron
C10	H10A H10B	29,6	1,49 1,99	pro-S (Si) pro-R (Re)			29,2	1,46 1,98	pro-S (Si) pro-R (Re)
C11	-	55,1	-	-			55,2	-	-
C12	-	209,2	-	-			208,8	-	-
C13	-	133,2	-	-			133,7	-	-
C14	H14A H14B	40,0	2,57	isochron			39,3	2,44 2,73	pro-S (Si) pro-R (Re)
C15	-	70.9	-	-			71.5	-	-
C16	H16	29	1.09	pro-S (Si)			29.7	1.14	pro-S (Si)
C17	H17	31.7	1.28	pro-R (Re)			30.4	1.19	pro-R (Re)
C18	H18	21.3	1.12	-			21.1	1.03	-
C19	H19	22.8	0.83	-			22.5	0.91	-
C20	H20	24.2	1.24	-			24.4	1.28	-
C1x	-	145.4	-	-			145.6	-	-
C2x	-	120.6	-	-			121	-	-
C3x	H3x	111.3	6.46	-			111	6.45	-
C4x	-	152.9	-	-			153	-	-
C5x	H5x	115.5	6.6	-			115.1	6.59	-
C6x	-	127.2	-	-			127.5	-	-
C7x	H7x	16.9	2.18	-			16.6	2.16	-
C8x	H8x	55.8	3.74	-			55.6	3.73	-

[a] Eine diastereotopie Zuordnung dieser Position ist aufgrund von Signalüberlagerung nicht auf Basis der RDC-Analyse möglich.

Neben der Relativkonfiguration konnte außerdem in Kooperation mit STEFAN IMMEL von der TU Darmstadt die Absolutkonfiguration der oben behandelten Verbindungen aufgeklärt werden. Hierzu wurden die CD-Spektren der Analyten mit

berechneten Spektren (TD-DFT, PBE1PBE/6-311+G(d,p)) verglichen und so eine Aussage zur Absolutkonfiguration getroffen. Die Berechnung der CD-Spektren erfolgte hierbei zunächst für jedes Konformer einzeln. Dann wurden diese so superpositioniert, dass das korrespondierende Konformer-Ensemble das experimentelle CD-Spektrum optimal beschreibt. Eine Schwierigkeit dabei ist der Reinheitsgrad der Analyten. Das experimentelle CD-Spektrum ist die Überlagerung des Analyt-Signales mit allen CD-spektroskopisch aktiven Verunreinigungen. Folglich kann es dazu kommen, dass Experiment und Berechnung voneinander differieren. Außerdem wurden die CD-Spektren in MeOH aufgenommen. Daher weicht das ermittelte Konformer-Ensemble von dem mittels RDC-Analyse in CDCl<sub>3</sub> bestimmten Ensemble ab. Da Enantiomere jedoch spiegelbildliche CD-Spektren ergeben, ist die Bestimmung der absoluten Konfiguration auf diesem Wege dennoch sehr gut möglich. Abbildung 4.120 zeigt nun die, auf diese Weise ermittelten, tatsächlichen Absolutkonfigurationen der untersuchten Meroditerpene, welche im Widerspruch zu den in der Literatur ursprünglich berichteten Konfigurationen ist.

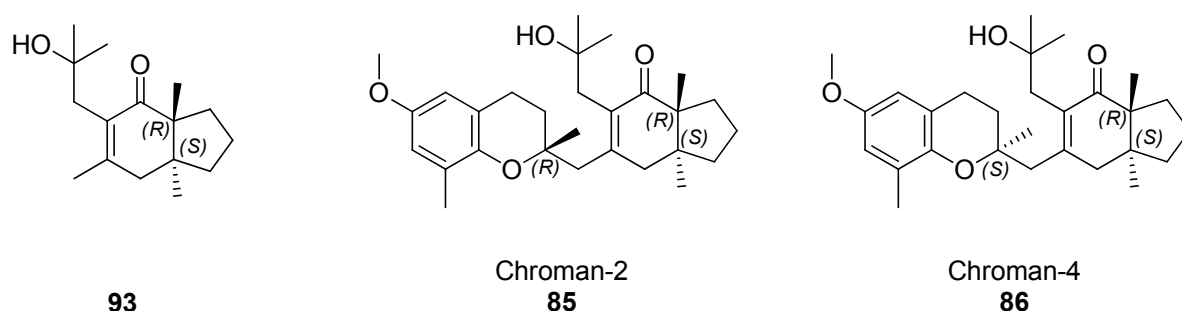


Abbildung 4.120 Korrekte relative und absolute Konfiguration der in dieser Dissertation untersuchten Meroditerpene **93**, **85** und **86**.

---

## 5 Zusammenfassung und Ausblick

---

### 5.1 Zusammenfassung

Ziel dieser Dissertation war die Entwicklung neuartiger Orientierungsmedien auf Basis von Aminosäure-substituierten Poly(arylacetylenen), die in der Strukturanalytik unter Verwendung anisotroper NMR-Parameter eingesetzt werden können. Von besonderem Interesse war dabei, dass die neuen Medien im Hinblick auf die Gewinnung von „*multi alignment datasets*“ eine möglichst ausgeprägte Orthogonalität und hinsichtlich der zukünftigen Bestimmung von Absolutkonfigurationen via NMR-Spektroskopie, ein möglichst hohes Maß an Enantiomeren-differenzierendem Vermögen aufweisen.

Die folgenden Ziele wurden dabei erreicht:

- Die Monomersynthese und Polymerisation zu neun verschiedenen Poly(arylacetylenen) (acht davon zu Beginn der Dissertation unbekannt).
- Die Präparation, Charakterisierung und detaillierte Untersuchung der Orientierungseigenschaften von fünf lyotrop-flüssigkristallinen Phasen (LLC-Phasen).
- Die Präparation, Charakterisierung und detaillierte Untersuchung der Orientierungseigenschaften zweier neuartiger Organogele.
- Der Vergleich der Orientierungseigenschaften der Alignment-Medien untereinander und mit literaturbekannten Medien am Beispiel verschiedener Modell-Analyten.

- Der Nachweis eines ausgeprägten Enantiomeren-differenzierenden Vermögens (bis hin zur maximal möglichen Differenzierung) bei deutlicher Orthogonalität der Alignment-Medien.
- Eine Breitband-Studie zur Kompatibilität der LLC-Phasen von **PPA-L-Val** gegenüber verschiedenen funktionellen Gruppen im Analyten (16 verschiedene Analyten).
- Rückschlüsse zum Mechanismus des Enantiomeren-differenzierenden Effekts. Es wurde eine synergistische Beziehung zwischen der Gangrichtung des helikalen Rückgrats und der Zentrochiralität der Aminosäure-Seitengruppe beobachtet, die das Ausmaß der Enantiodifferenzierung bestimmt. Für **PPA-L-Val** wurde außerdem beobachtet, dass maximale Enantiodifferenzierung bei Wasserstoffbrücken-Donoren auftritt.
- Revision der relativen und absoluten Konfiguration von drei marinen Naturstoffen.

Im Folgenden werden die die Ergebnisse nochmals etwas detaillierter ausgeführt.

#### 5.1.1 Variation des Aromaten und des Aminosäure-C-Terminus

Ausgehend von Valin wurden die Polymere poly-**32**, poly-**34** und poly-**35** hergestellt (siehe Abbildung 5.1). Dabei fungierte **PPA-L-Val** als Leitstruktur. Poly-**32** war unlöslich in allen gängigen Lösungsmitteln, weshalb eine eingehendere Untersuchung nicht möglich war (siehe Abschnitte 4.1.1.2 und 4.1.2).

Mit der Absicht DMSO-basierte Flüssigkristalle zu erhalten, wurden die beiden literaturunbekannten Polymere poly-**34** und poly-**35** hergestellt. Beide Polymere zeigten die gewünschte Löslichkeit in DMSO, jedoch konnte bis in den Sättigungsbereich der Lösung keine LLC-Phase beobachtet werden, weshalb auch hier keine NMR-spektroskopische Studie durchgeführt werden konnte (siehe Abschnitte 4.1.1.3, 4.1.2 und 4.2.1.6)

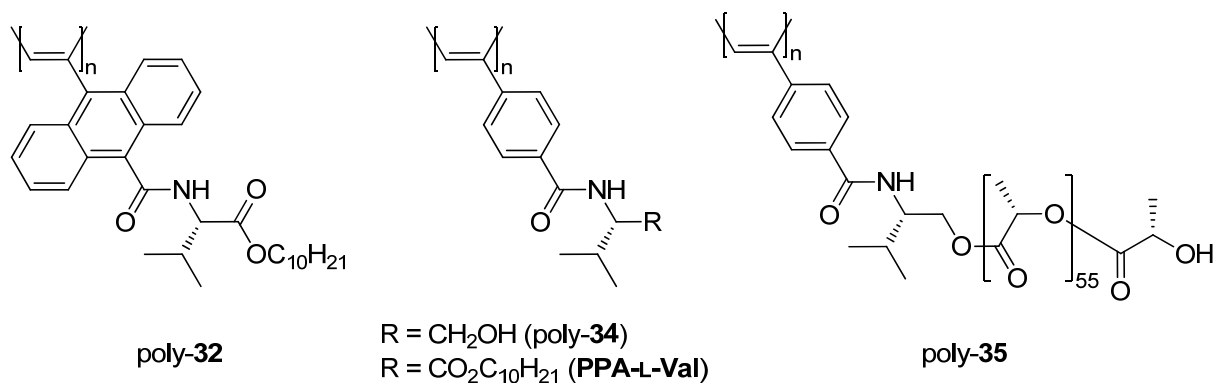
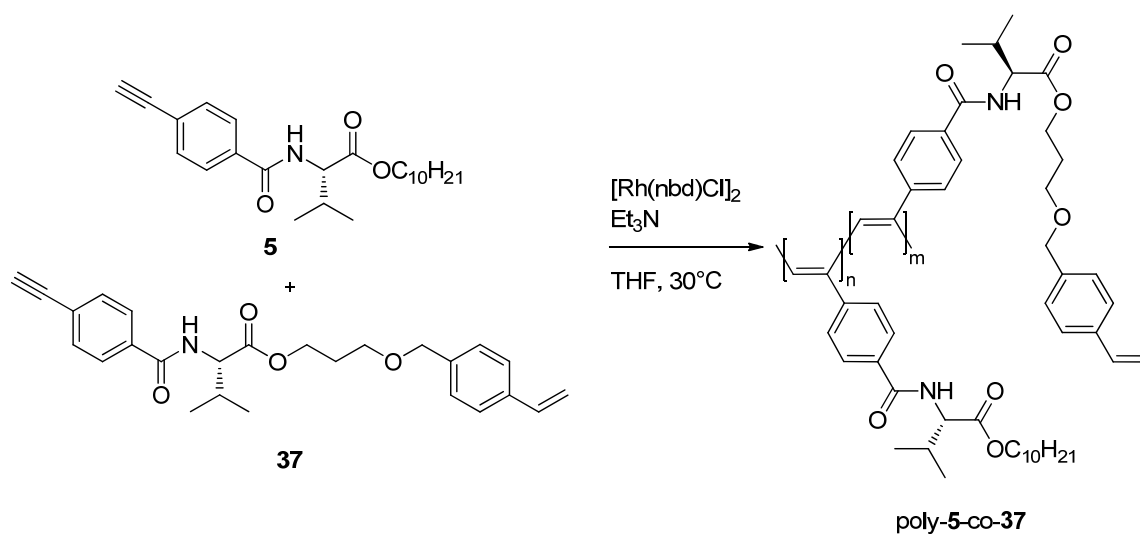


Abbildung 5.1 Polymere, die unter Variation des Aromaten (poly-32) oder Variation des C-terminalen Aminosäure-Substituenten (poly-34 und poly-35) hergestellt wurden. Die konzeptionelle Leitstruktur stellte **PPA-L-Val** dar.

### 5.1.2 Organogele auf Poly(acetylen)-Basis

Zur Herstellung von Gelen wurde in mehreren Stufen das in Schema 5.1 gezeigte literaturunbekannte Monomer **37** in guter Ausbeute und hoher Reinheit hergestellt. Das Monomer **37** wurde in verschiedenen comonomeren Zusammensetzungen mit dem Monomer **5** copolymerisiert (so dass erneut möglichst große strukturelle Nähe zur Leitstruktur von **PPA-L-Val** bestand) und die erhaltenen Copolymere vom Typ poly-5-co-37 mithilfe von GPC-Analytik und chiroptischer Methoden untersucht und charakterisiert.



Schema 5.1 Copolymerisation der Monomere **5** und **37**.



Es wurden zwei Wege zur Quervernetzung der Copolymere untersucht. Dabei wurde zunächst erfolgreich ein Verfahren zur radikalischen Homopolymerisation zu Gelen des Typs **cl-poly-5-co-37** entwickelt (siehe Abbildung 5.2 links). Die Gele quellten zwar in Chloroform, jedoch in der Regel nicht ohne Risse, sodass eine weitergehende Untersuchung nicht möglich war (siehe Abschnitte 4.1.1.4 und 4.1.2).

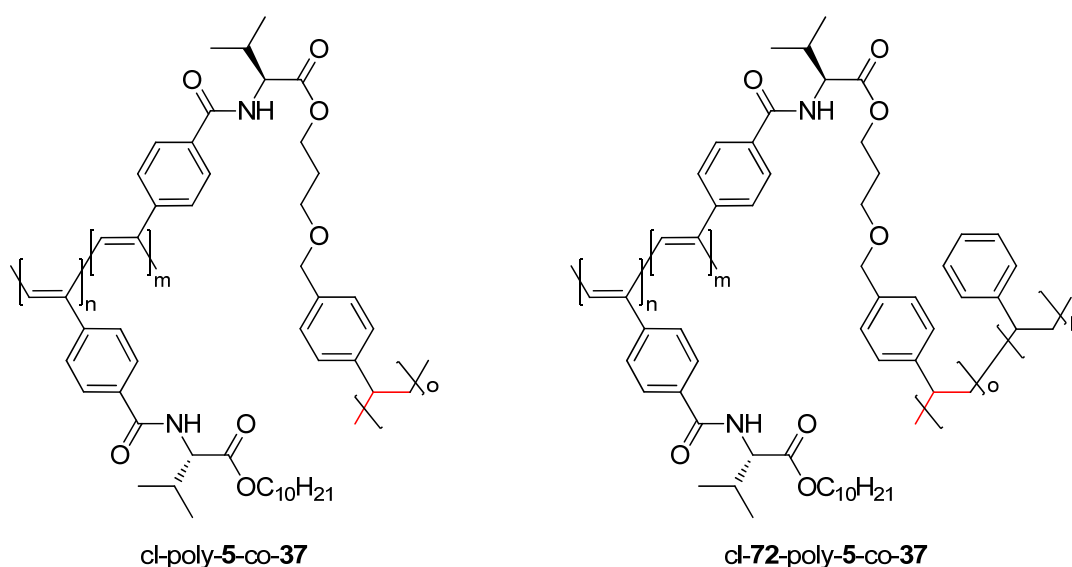


Abbildung 5.2 Im Rahmen der vorliegenden Dissertation produzierte Gel-Typen.

Eine Polymerisation in Styrol **72** als Lösungsmittel führte zu **PS**-Gelen des Typs **cl-72-poly-5-co-37** (**PPA@PS**, siehe Abbildung 5.2 rechts), in deren Netzwerk das Poly(acetylen) kovalent eingebaut wurde. Es wurden verschiedene Konzentrationen des Poly(acetylen) in Styrol getestet, unterschiedliche Quervernetzungsgrade eingestellt und die so erhaltenen Gele auf ihre Eignung als Orientierungsmedium hin untersucht. In diesem Rahmen wurden auch RDC-basierte Strukturstudien an den Enantiomeren von IPC durchgeführt. Dabei konnte die Eignung der Gele zur Messung anisotroper NMR-Parameter bewiesen werden, jedoch erwies sich das enantiodifferenzierende Vermögen als schwach ( $GCB = 0.9697^{[a]}$ , Abschnitt 4.2.2).

### 5.1.3 Variation der Aminosäure

Unter Variation der Aminosäure wurden die in Abbildung 5.3 gezeigten Polymere und teilweise auch deren Enantiomere hergestellt. Bis auf **PPA-L-Ala**, das schon 2005 durch YASHIMA ET AL. beschrieben wurde und **PPA-L-Val**, das bereits von

NILS MEYER dargestellt wurde, waren die hergestellten Polymere und ein Großteil der dazu benötigten Vorstufen zu Beginn dieser Arbeit literaturunbekannt.<sup>[116, 152]</sup> Alle Vorstufen wurden elementaranalysenrein hergestellt und mittels gängiger Analysemethoden vollständig charakterisiert.

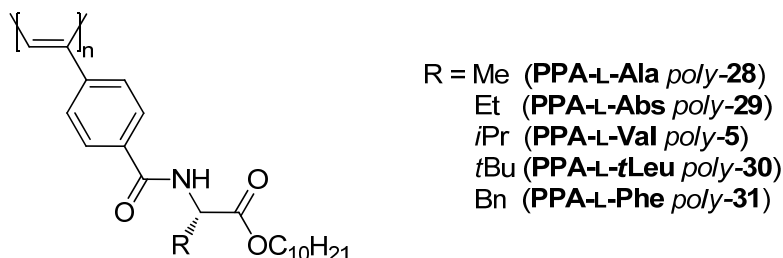


Abbildung 5.3 Polymere, die unter Variation der Aminosäure im Rahmen dieser Dissertation hergestellt und untersucht wurden.

Die Polymere wurden GPC-analytisch, sowie anhand chiroptischer Methoden eingehend untersucht und Charakteristika in Abhängigkeit der verwendeten Aminosäure herausgearbeitet. So ist, wie in Abbildung 5.4 gezeigt, von **PPA-L-Ala** ausgehend bei gegebener Temperatur, mit steigendem sterischen Anspruch des Aminosäure-Substituenten eine Abnahme des COTTON-Effekts bei  $\sim 365$  nm (Polyen-Rückgrat) zu beobachten. Das Ausmaß dieser Abnahme nahm dabei mit steigender Temperatur in derselben Reihenfolge zu. **PPA-L-tLeu** weist laut CD-spektroskopischen Ergebnissen also nicht nur die geringste Uniformität des helikalen Rückgrats auf, sondern auch die höchste Temperaturlabilität.

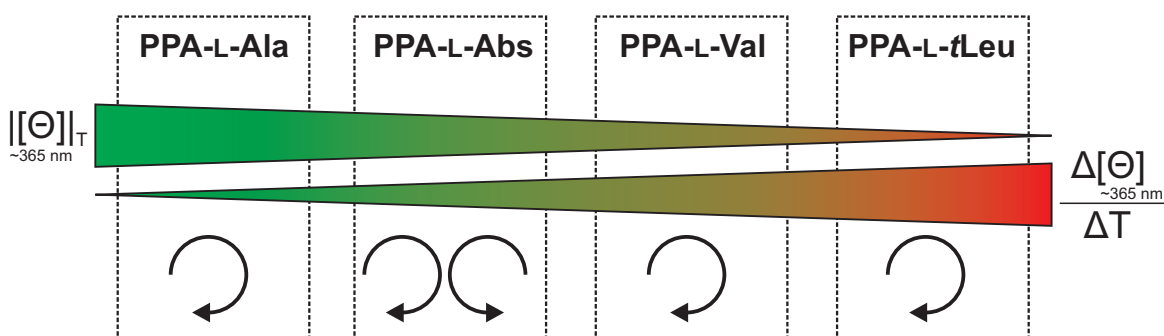


Abbildung 5.4 Zusammenfassung der CD-spektroskopischen Befunde der in Chloroform gelösten Polymere mit variiert aliphatischer Aminosäure. Pfeile kennzeichnen den ermittelten Helix-Drehsinn.  $[[\Theta]]_{T,\lambda}$ : Molare Elliptizität bei gegebener Temperatur und Wellenlänge.  $\Delta[\Theta]_{\lambda}/\Delta T$ : Abnahme der Molaren Elliptizität mit der Temperatur.

In Analogie zum bereits durch YASHIMA ET AL. untersuchten **PPA-L-Ala** wurde für alle Polymere, anhand des Vorzeichens des Cotton-Effekts (bei  $\sim 365$  nm), die

---

Helixgängigkeit bestimmt. So weisen alle Polymere einen rechtsgängigen Helix-Drehsinn auf. Des Weiteren konnte für **PPA-L-Abs** die interessante Anomalie beobachtet werden, die temperaturabhängig und reversibel in einem Wechsel der Helix-Drehsinns besteht. **PPA-L-Phe** verhält sich gegenüber den aliphatisch substituierten Polymeren anomal. So bricht der starke COTTON-Effekt des Polymers (bei  $\sim 365$  nm) oberhalb  $10^\circ\text{C}$  bereits völlig ein, sodass jenseits dieser Temperatur keine helikale Überstruktur mehr vorhanden sein kann. Darüber hinaus ist der Helix-Drehsinn linksgängig und damit invers zu den anderen Polymeren (siehe Kapitel 4.1.2).

Die Eignung als Orientierungsmedium in der RDC-basierten Strukturanalyse wurde für alle Polymere überprüft. Hierbei konnte in Chloroform, mit steigendem sterischen Anspruch des Aminosäure-Substituenten, eine Zunahme der kritischen Konzentration  $c_{\text{krit}}$  zur Ausbildung einer LLC-Phase festgestellt werden. Während **PPA-L-Ala** bereits ab einer Polymerkonzentration von 8.5 % (w/w) eine LLC-Phase ausbildet, bedarf es für **PPA-L-Leu** hierzu einer 25 %-igen (w/w) Lösung (Abschnitte 4.2.1.1 bis 4.2.1.4). Durch detaillierte temperaturabhängige Messungen der quadrupolaren Kopplung des Lösungsmittels ( $\text{CDCl}_3$ ) wurde für alle LLC-Phasen die Skalierbarkeit der Orientierungsstärke über einen Temperaturbereich von fast 70 K nachgewiesen und die Verläufe dokumentiert. Anhand der Enantiomere des Modell-Analyten IPC wurde die Eignung der LLC-Phasen zur RDC-basierten Strukturanalyse nachgewiesen. Dabei konnten große Unterschiede in Abhängigkeit von der verwendeten Aminosäure festgestellt werden. So ist die LLC-Phase von **PPA-L-Leu** so labil, dass sie in Gegenwart des Analyten IPC kollabiert. Für **PPA-L-Val** hingegen trifft dies nicht zu. Dessen LLC-Phase ist in verschiedenen Konzentrationsbereichen nicht nur stabil gegenüber IPC, sondern auch gegenüber einer Vielzahl weiterer Analyten. Auch die LLC-Phasen von **PPA-L-Abs** und **PPA-L-Ala** verhalten sich stabil gegenüber Modell-Analyten. Verglichen mit **PPA-L-Val** wird IPC jedoch zunehmend stärker orientiert und die Qualität der Spektren nimmt ab. Während in **PPA-L-Abs** eine Auswertung der resultierenden Spektren noch möglich ist, sind die Spektren in **PPA-L-Ala** für IPC nicht mehr auswertbar (Abschnitt 4.2.1.2). Dass dieser Sachverhalt jedoch stark vom vermessenen Analyten abhängt, konnte am Beispiel von  $\alpha$ -Pinen demonstriert werden, für das auch in den letztgenannten Phasen eine exzellente Spektrenqualität erhalten wird. Es ergibt sich somit der in Abbildung 5.5 illustrierte Zusammenhang zwischen

der kritischen Konzentration, der Orientierungsstärke und dem sterischen Anspruch der Aminosäure-Seitenkette.

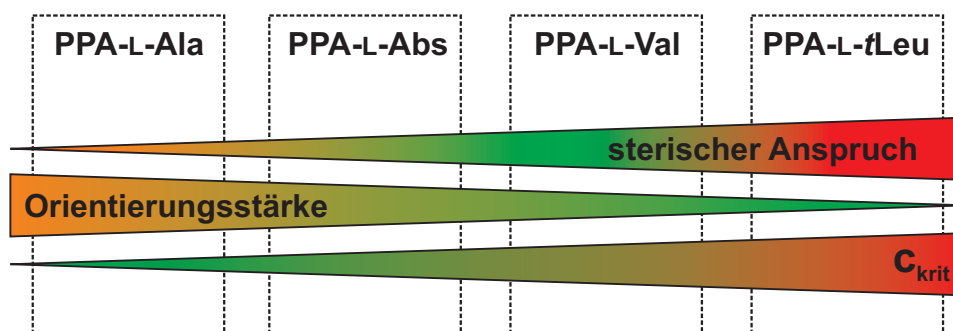


Abbildung 5.5 Zusammenhang zwischen kritischer Konzentration ( $c_{krit}$ ), der Orientierungsstärke und dem sterischen Anspruch der Aminosäure-Seitenketten der LLC-Phasen von aliphatischen Aminosäure-substituierten Poly(phenylacetylenen).

Ein Sonderfall stellen die LLC-Phasen auf Basis von **PPA-L-Phe** dar. Sie bilden sich bereits ab 8 % (w/w) Polymer in Chloroform und zeigten bei temperaturabhängigen Messungen der Quadrupolkopplung das Vorliegen dreier Temperaturdomänen, die durch jeweils unterschiedliche Steigungen gekennzeichnet sind. Durch weitergehende Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass sich die Domänen nicht nur in der Steigung der temperaturabhängigen Quadrupolkopplung unterscheiden, sondern auch ein Wechsel im Vorzeichen dieser Kopplung vorliegt. Die Unterschiedlichkeit der drei Temperaturdomänen konnte zusätzlich durch RDC-Analysen an IPC belegt werden. Nicht nur, dass in allen drei Domänen die Vermessung ohne Probleme möglich ist, die resultierenden *Alignment-Tensoren* belegen zudem signifikante, teils erhebliche Unterschiede in der Orientierung. Jede dieser drei Domänen kann somit als eigenständiges Alignment-Medium angesehen werden, das durch simple Wahl der Temperatur ausgewählt werden kann (siehe Abschnitt 4.2.1.5).

Ein ähnlicher Befund konnte auch bei **PPA-L-Abs** festgestellt werden. Die bereits im CD-Spektrum sichtbare, temperaturinduzierte Umkehr der Helix-Gängigkeit manifestiert sich auch in der temperaturabhängigen RDC-Analyse. So konnten für  $\alpha$ -Pinen ebenfalls, je nach Temperatur, zwei diskrete *Alignment-Tensoren* ermittelt werden. Nach bestem Wissen sind die LLC-Phasen von **PPA-L-Phe** und **PPA-L-Abs** die ersten Beispiele für Orientierungsmedien die das Messen solcher *Multi-Alignment-Datasets* durch simple Temperaturveränderung ermöglichen.

Für alle neuen Orientierungs-Medien wurde das enantiodifferenzierende Vermögen bezüglich der untersuchten Analyten quantifiziert. Wie aus Abbildung 5.6 ersichtlich, sind zunächst keine Trends zu erkennen. So findet sich zwar für die LLC-Phase von **PPA-L-Val** die stärkste Enantiodifferenzierung der Enantiomere von IPC (**GCB** = 0.042; nahe dem maximalen möglichen Unterschied), im Falle der Enantiomere von  $\alpha$ -Pinen hingegen ist der Unterschied im Vergleich mit allen anderen LLC-Phasen am schwächsten (Abschnitt 4.2.1.1 bis 4.2.1.5).

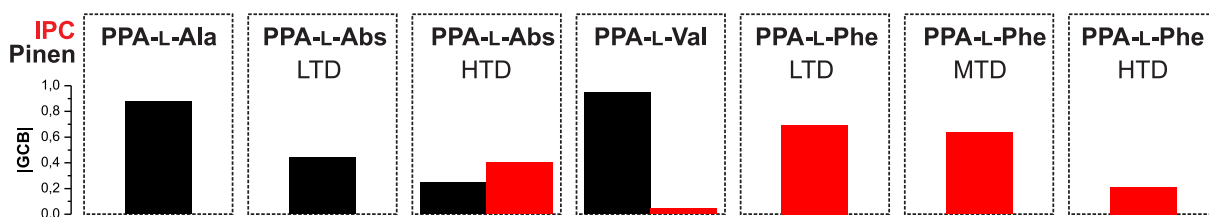


Abbildung 5.6 Überblick der ermittelten **GCB**-Werte für die heterochiralen Tensoren-Vergleiche von IPC (rot) und  $\alpha$ -Pinen (schwarz) in den verschiedenen LLC-Phasen.

Durch Korrelation des Ausmaßes der Enantiodifferenzierung einer betrachteten LLC-Phase mit dem CD-spektroskopisch bestimmten Helix-Drehsinn konnten jedoch Rückschlüsse auf den Mechanismus der Enantiodifferenzierung gezogen werden. So ist der Helix-Drehsinn für **PPA-L-Phe**, welches die Enantiomere von IPC nur schwach differenziert, invers zu dem der anderen Polymere. Wird die helikale Konformation durch Temperaturerhöhung jedoch ausgeschaltet, so weisen die LLC-Phasen eine wesentlich höhere Enantiodifferenzierung auf. Daraus wird zunächst ersichtlich, dass die einheitlich konfigurierten Zentren in den Seitengruppen einen wesentlichen Einfluss auf das enantiodifferenzierende Vermögen ausüben. Eine entsprechende Analyse der LLC-Phasen von **PPA-L-Abs**, deren Helix-Drehsinn sich ja tatsächlich durch Temperaturerhöhung schalten lässt, erweitert die eben beschriebene Erkenntnisse um den wichtigen Aspekt, dass nicht bloß die chiralen, uniform konfigurierten Seitengruppen einen Einfluss ausüben, sondern offensichtlich ein Zusammenspiel zwischen dem einhändig helikal-chiralen Polymerrückgrat und den chiralen Seitengruppen existiert. So ist die Enantiodifferenzierung für  $\alpha$ -Pinen in der LTD (*low temperature domain*) von **PPA-L-Abs**, die ja denselben Helix-Drehsinn wie **PPA-L-Phe** aufweist, schwächer als in der HTD (*high temperature domain*), die denselben Drehsinn wie beispielsweise **PPA-L-Val** aufweist. Es lässt sich daher schlussfolgern, dass die enantiodifferenzierenden Effekte, die zum einen von den

---

chiralen Seitengruppen und zum anderen vom helikalen Rückgrat ausgehen, entweder kooperativ (*matched*-Fall) oder destruktiv (*mismatched* Fall) miteinander interagieren. Es gilt: Der *matched*-Fall liegt bei rechtsgängigem, helikal-chiralem Rückgrat und L-konfigurierter Seitengruppe (bzw. enantiomerer Fall) vor, der *mismatched*-Fall bei linksgängigen Rückgrat und L-konfigurierter Seitengruppe (bzw. enantiomerer Fall) (siehe Abschnitt 4.2.1.5).

#### 5.1.4 Untersuchungen zur funktionellen-Gruppen-Toleranz der LLC-Phasen

Im Rahmen dieser Arbeit wurden in LLC-Phasen von **PPA-L/D-Val** an 16 verschiedenen Analyten erfolgreich RDC-basierte Strukturanalysen durchgeführt. Hierbei wurden zum einen die molekulare Gestalt der Analyten und zum anderen die enthaltenen Funktionalitäten variiert. Es kamen dabei reine Kohlenwasserstoffe, Alkohole, Ketone, Aldehyde, Carbonsäuren, Amide, Pyridine, sowie tertiäre und sekundäre Amine zum Einsatz. Erstaunlicherweise tolerierte die LLC-Phase alle präsentierten Funktionalitäten. Dies unterstreicht die besondere Eignung und Robustheit dieses Alignment-Mediums.

Für alle Analyten wurde das enantiodifferenzierende Vermögen der LLC-Phase bestimmt, wobei in solchen Fällen, in denen der Analyt nur in einer enantiomeren Form verfügbar war, die Absolutkonfiguration des Polymers invertiert wurde. Die auf diesem Weg bestimmten **GCB**-Werte finden sich in Abbildung 5.7. Es zeigte sich, dass vor allem die Enantiomere solcher Analyten stärker differenziert werden, die einen Wasserstoffbrücken-Donor besitzen (Alkohole, Säuren, 2°-Amine). Akzeptoren oder dahingehend neutrale Verbindungen werden hingegen schwach oder auch gar nicht differenziert (Ketone, Aldehyde, Kohlenwasserstoffe, etc). Allerdings zeigt ein Vergleich mit den anderen, in dieser Arbeit, untersuchten LLC-Phasen, dass dieser Befund bzw. dessen Interpretation zunächst nur für **PPA-L/D-Val** schlüssig ist. **PPA-L-Abs** beispielsweise differenziert  $\alpha$ -Pinen (als reinen Kohlenwasserstoff) stärker als den Alkohol IPC. (siehe Abschnitte 4.2.3 und 4.2.4)

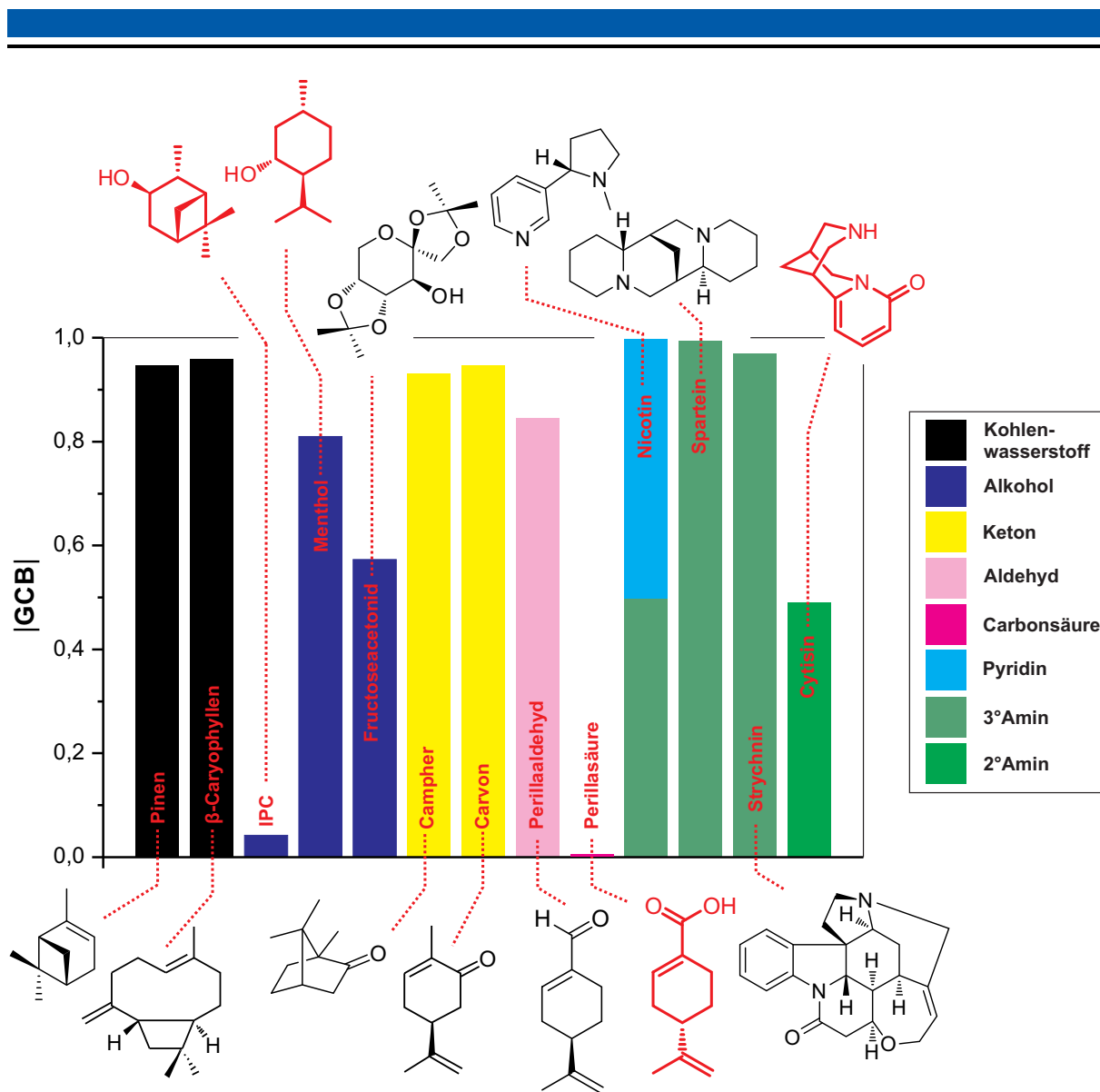


Abbildung 5.7 Übersicht der **GCB**-Werte der, in der vorliegenden Dissertation in LLC-Phasen von **PPA-L/D-Val** untersuchten, Analyten. Rot eingefärbt sind jene Analyten, welche als Wasserstoffbrücken-Donor auftreten können und deren Enantiomere stark differenziert werden.

Schließlich konnten die LLC-Phasen von **PPA-L-Val** zur Revision der relativen und absoluten Konfiguration einiger mariner Naturstoffe verwendet werden.<sup>[226]</sup> Mit der Bestimmung der Relativkonfiguration (und in Kooperation mit STEFAN IMMEL auch der Absolutkonfiguration) der drei zur Stoffklasse der Meroditerpenoide zählenden Substanzen wurde im Rahmen dieser Dissertation eine seit fast dreißig Jahren widersprüchlich geführte Debatte zur Konfiguration dieser Naturstoff-Familie beendet (siehe Abschnitt 4.2.5).

---

## 5.2 Ausblick

Wie in der Naturwissenschaft üblich, liefern die Ergebnisse einer Untersuchung neue Fragen und eröffnen Wege der Fortentwicklung. Diese werden im Folgenden besprochen.

### 5.2.1 Entwicklung eines Protokolls zur Emulsionspolymerisation

Damit eine immer gleichbleibende Qualität der Polymere gewährleistet ist und auch große Mengen in einem Batch hergestellt werden können, muss die Synthesemethode verändert werden. Die großen Probleme mit der Wärmeabfuhr, die starke und schnell ansteigende Viskosität der Reaktionslösung (bis hin zur vollständigen Vergelung) und die enorme Polymerisationsgeschwindigkeit sorgen für eine unerwünschte Kopplung der Polymer-Eigenschaften an die Herstellungsbedingungen. Durch die Anwendung einer Emulsionspolymerisation wären diese Probleme beseitigt. Sowohl die Wärmeabfuhr, als auch eine gleichbleibend niedrige Viskosität des Reaktionsmediums sind bei dieser Methode gewährleistet. Obgleich Beispiele für die Emulsionspolymerisation von Acetylen-Monomeren in der Literatur beschrieben sind, müssten die genauen Bedingungen (Initiatorsystem, Emulgator, Rührgeschwindigkeit, Aufarbeitung, etc.) auf das vorliegende System zugeschnitten werden.<sup>[227]</sup> Sollte diese Methode zum Erfolg führen, wäre ein erster Schritt in Richtung kommerzieller Verfügbarkeit und somit einer breiteren Anwendung der LLC-Phasen getan.

### 5.2.2 DMSO-kompatible Systeme

Angesichts der großen Anzahl bereits vorhandener Chloroform-basierter Systeme und der signifikant geringeren Anzahl entsprechender DMSO-kompatibler LLC-Phasen, besteht hier ein großer Entwicklungsbedarf. Dies wird verstärkt durch die großen Anzahl von Naturstoffen, welche nur in polaren Lösungsmitteln löslich sind.



Die in dieser Arbeit zu diesem Zweck entwickelten Polymere wiesen zwar eine Löslichkeit in DMSO auf, jedoch konnten keine LLC-Phasen ausgebildet werden.

Ausgehend von den hervorragenden Eigenschaften von **PPA-L/D-Val** in Chloroform könnte eine Copolymerisation mit einem hydrophilen Comonomer (etwas das von Valinol abgeleitete Monomer **34**) zu einer erhöhten DMSO-Toleranz führen ohne das die Fähigkeit zur Ausbildung von LLC-Phasen verloren ginge (siehe Abbildung 5.8).

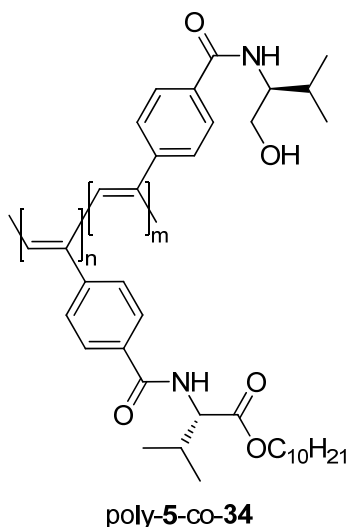


Abbildung 5.8 Copolymere Struktur als potentiell DMSO-kompatible LLC-Phase.

### 5.2.3 Chirale Gele

Auch die Herstellung chiraler Gele ist ein Ziel, zu dessen Erreichen noch Arbeiten unternommen werden müssen. Die in dieser Arbeit hergestellten **PPA@PS**-Gele konnten zwar erfolgreich zur Strukturanalyse eingesetzt werden, das enantiodifferenzierende Vermögen ist jedoch nur klein (siehe Abschnitt 4.2.2). Es ist sehr wahrscheinlich, dass die, durch das kovalente Einbetten des PPA in der PS-Matrix, eintretende Verdünnung der chiralen Information dafür verantwortlich ist. Nach Meinung des Autors erscheinen Homogeale, welche einzig auf einhändig helikal-chiralen Polymeren basieren, in diesem Punkt vielversprechender. Da die Homovernetzung über radikalische Polymerisation der Styrol-substituierten Polymere nicht zu quellstabilen Gelen geführt hat, lohnt es sich, sich über alternative Vernetzungs-Strategien Gedanken zu machen, welche idealerweise spurlos verlaufen,

das heißt weder Spalt- noch Koppelprodukte aufweisen. Hierfür kommen prinzipiell Additions-Reaktionen wie die Harnstoffbildung aus Isocyanaten und Aminen oder Urethan-Bildung aus Isocyanaten und Alkoholen in Frage. Auch über kupferfreie Varianten der Azid-Alkin-Cycloaddition oder Thiol-En-Reaktion kann in diesem Rahmen nachgedacht werden. Als thermoreversible Vernetzungsstrategie und somit sehr interessant in puncto Analyt-Rückgewinnung, könnte die DIELS-ALDER-retro-DIELS-ALDER-Strategie zu einer völlig neuen Klasse von Polymer-Gelen führen.

#### 5.2.4 Weitere Untersuchungen der Orientierungseigenschaften

Neben den eben beschriebenen Optimierungen und Neuentwicklungen sollten aber auch die bestehenden und funktionierenden Systeme weiter untersucht werden. Neben breiteren Untersuchungen zur Kompatibilität der LLC-Phasen mit anderen Lösungsmitteln (Kompatibilität ist bekannt zu  $\text{CCl}_4$ , Chloroform und Toluol) sollten auch weitere Untersuchungen zum Ursprung der Enantiodifferenzierung unternommen werden. So können bekanntermaßen durch Verwendung chiraler Initiatorsysteme achirale Monomere - wie Verbindung **95**, dessen (Co-)Polymere von YASHIMA ET AL. bereits hergestellt und untersucht wurden – gangselektiv zu einhändig konfigurierten, helikal-chiralen PPAs umgesetzt werden.<sup>[153, 228]</sup> Deren einziges stereogenes Element wäre dann die Helix, sodass man diesen Einfluss auf die Enantiodifferenzierung isoliert untersuchen könnte.

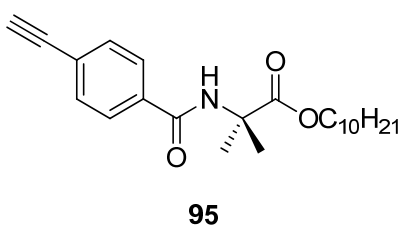


Abbildung 5.9 Achirales Monomer **95** zur gangselektiven Polymerisation.

Alternativ könnte der Einfluss des verwendeten Lösungsmittels auf die Gangrichtung des Polymers ausgenutzt werden, um etwas über das Wechselspiel der stereogenen Zentren der Aminosäure-Substituenten mit der Helix zu erfahren. So ist beispielsweise bekannt, dass die Gangrichtung der Aminosäure-substituierten PPAs in

Chloroform und Toluol entgegengesetzt ist.<sup>[116, 158]</sup> Es müsste somit ein Mischungsverhältnis dieser beiden Lösungsmittel geben, bei dem CD-spektroskopisch kein Helix-Signal mehr detektiert werden kann. Die Untersuchung einer entsprechenden LLC-Phase in diesem Lösungsmittelgemisch würde dann den Einfluss des stereogenen Zentrums der Seitenkette von demjenigen der Helix isolieren.

Die Untersuchung flüssig-kristalliner Phasen in toluolischer Lösung würde es außerdem erlauben, das Zusammenspiel zwischen helikaler Rückgrats-Chiralität und Zentrochiralität der Seitenkette, welches anhand der LLC-Phasen von **PPA-L-Phe** und **PPA-L-Abs** abgeleitet wurde, zu überprüfen. Da die Gangrichtung durch den Lösungsmittelwechsel invertiert wird, das stereogene Zentrum der Seitenkette davon jedoch unberührt bleibt, müssten sich die *matched*-Fälle in *mismatched*-Fälle und entsprechend die *mismatched*-Fälle in *matched*-Fälle überführen lassen. Beispielsweise sollte die Enantiodifferenzierung in **PPA-L-Val** für die Enantiomere von IPC dann also in Toluol schwächer ausgeprägt sein als in Chloroform.

Auch sollte die Vermutung überprüft werden, dass **PPA-L-Val** solche Analyten stärker differenziert, die als Wasserstoffbrücken-Donoren auftreten können, als entsprechende Akzeptoren oder dahingehend neutrale Analyten. Zu diesem Zweck würde es sich anbieten, bereits untersuchte Analyten umzupolen. Beispielsweise könnte (-)-Sparteïn **84**, für das keine differenzierende Orientierung festgestellt werden konnte ( $GCB = 0.9937$ ) durch Protonierung von einem Akzeptor in eine entsprechende Ammonium-Verbindung **96** überführt werden, die dann als Wasserstoffbrücken-Donor auftreten kann. Als Folge dessen müsste die Differenzierung ansteigen. Das Gegenion  $X^-$  müsste hierbei so gewählt werden, dass weiterhin Löslichkeit in Chloroform bestünde.

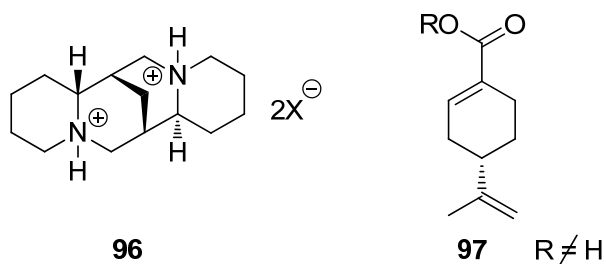
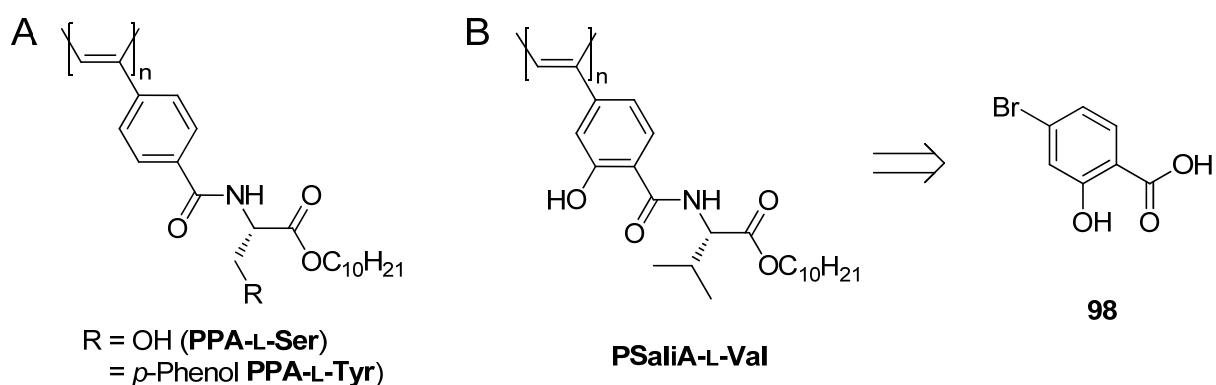


Abbildung 5.10    Umgepolte Analyten **96** und **97**.

In einem komplementären Ansatz, könnte Perillasäure **81**, welche sehr stark differenziert wird ( $\text{GCB} = -0.0049$ ), durch Veresterung ihrer Donor-Rolle beraubt werden. Die Differenzierung für den entsprechenden Ester **97** müsste daraufhin schwächer ausfallen. Neben der Möglichkeit den Analyten umzupolen, könnten auch Versuche unternommen werden, die Umpolung am Polymer zu erreichen, in dem der Wasserstoffbrücken-Donor in die Polymerstruktur eingebracht wird (Schema 5.2). Dies hätte den Charme, dass bei ausreichend geringer Veränderung der Polymerstruktur nicht nur das Enantiomeren-differenzierende Vermögen gegenüber Wasserstoffbrücken-Akzeptoren gesteigert werden könnte, sondern gegenüber Donatoren ebenfalls bestehen bliebe, da ja in diesem Sinne keine echte Umpolung stattfindet, sondern nur eine zusätzliche Funktionalität in das Polymer eingebracht wird.



Schema 5.2 Umgepolte Poly(arylacetylene) auf Basis von A) Serin (**PPA-L-Ser**) und Tyrosin (**PPA-L-Tyr**) und B) einem Salicylsäurederivat **98** (**PSaliA-L-Val**).

Zu diesem Zwecke würden sich zunächst die beiden, unter Variation der Aminosäure darstellbaren, Polymere **PPA-L-Ser** und **PPA-L-Tyr** anbieten, welche den benötigten Akzeptor in Form von Alkoholfunktionen unterschiedlicher Acidität tragen (Schema 5.2A). Da es zunächst naheliegend erscheint bei einer Veränderung des Polymers möglichst wenig von der bewährten Struktur abzukommen, wäre eine dahingehend sinnvolle Variation der Polymerstruktur durch Herstellung des Polymers **PSaliA-L-Val** realisiert (Schema 5.2B). Das Polymer ist auf das kommerziell erwerbliche Salicylsäure-Derivat **98** zurückzuführen und gleicht bis auf den phenolischen Alkohol am Aromaten der bewährten Struktur von **PPA-L-Val**, sodass eine hohe Wahrscheinlichkeit besteht, dass dieses Polymer auch die benötigten

---

Löslichkeitseigenschaften und eine ausreichend niedrige kritische Konzentration aufweist.

### 5.2.5 Erzeugung von multi alignment datasets

Wie in Abschnitt 2.5.1 erläutert, weisen die verschiedenen Ansätze zur Modellfreien Analyse von RDCs große Vorteile gegenüber dem konventionellen Vorgehen auf. Eine Grundvoraussetzung zur Anwendung dieser Methoden ist das Vorliegen von „*multi-alignment datasets*“, also RDC-Daten aus mehreren Alignment-Medien, deren induzierte Orientierungen möglichst orthogonal sind. Neben der Möglichkeit  $n$  verschiedene Polymere herzustellen, um ein ausreichend orthogonales Medien-Ensemble zu finden, besteht unter bestimmten Voraussetzungen theoretisch auch die Möglichkeit durch Messungen in Mischphasen mehrerer Polymere geeignete *multi-alignment datasets* zu erzeugen. Neben der Mischbarkeit der beiden Polymere in der LLC-Phase – die durch die konstitutionelle Ähnlichkeit wahrscheinlich gegeben ist – darf der Verlauf der induzierten Orientierung entlang des Molenbruchs nicht linear sein. Dann könnten theoretisch aus einem Ensemble, welches beispielsweise aus fünf verschiedenen Poly(arylacetylenen) besteht, durch Herstellung binärer (oder auch höherer) Mischungen verschiedener Zusammensetzung unendlich viele verschiedene Tensoren gemessen werden. Sollten wider Erwarten doch Mischungslücken auftreten, so könnte untersucht werden inwieweit sich die eben beschriebenen Verhältnisse auch auf copolymere Systeme übertragen lassen, obgleich dies dann natürlich mit einem synthetischen Mehraufwand verbunden wäre und somit die Variabilität und konzeptionelle Einfachheit des Baukastenprinzips einschränken würde.

### 5.2.6 Theoretische Arbeiten

Neben allen praktischen Aspekten besteht auch ein großer Bedarf an theoretischer Arbeit. So kann die Enantiodifferenzierung nur nützlich sein, wenn sie dazu ausgenutzt werden kann die Absolutkonfiguration des Analyten zu ermitteln. Ein Ansatz zur Verwirklichung dieses Ziels stellt die Berechnung der entsprechenden *Alignment-Tensoren* via (MD-)Simulation dar. Ein breiter Datensatz zur Entwicklung

---

und Erprobung dieser Methode liegt nun in Form der Strukturanalysen, die im Rahmen dieser Dissertation durchgeführt wurden, vor. Zuvor muss jedoch die Wechselwirkung des Analyten mit dem Alignment-Medium simuliert werden. Es sind daher detaillierte Kenntnisse über Flüssigkristall und Polymer notwendig um die entsprechenden Modellierungen vornehmen zu können. Den theoretischen Arbeiten muss also polymeranalytisch zugearbeitet werden. Hierbei könnten Klein- und Weitwinkelstreu-Experimente (SAXS und WAXS) helfen, Daten zum Aufbau der LLC-Phasen (Persistenzlängen, Polymerradien, Ganghöhen, usw.) zu gewinnen. Auch sollten kurzkettige PPAs erzeugt werden um, eventuell mittels NOESY-Messungen, Erkenntnisse über die Konformation der Seitenketten zu erhalten. Hierzu wäre die Synthese von Deca- bis Ikosameren ideal.

Zuguterletzt verbleibt die Aufgabe, die vorhandene Datenmenge weiter zu vergrößern. Nicht nur für **PPA-L-Val**, sondern auch in den LLC-Phasen der anderen Polymere müssen weitere Analyten vermessen werden. Nur so können die Unterschiede der Medien untereinander klar herausgearbeitet werden um sie gezielter einsetzen und die individuellen Vorteile eines jeden Mediums ausnutzen zu können.

---

## 6 Experimenteller Teil

---

### 6.1 Allgemeine Arbeitsbedingungen

**Kernresonanz-Spektroskopie (NMR):** DRX 500, ARX 300 und AC 300 der Firma Bruker. Die chemischen Verschiebungen sind in ppm angegeben. Kalibriert wurden die  $^1\text{H}$ -NMR- und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren auf das Signal des eingesetzten Lösungsmittels<sup>[229]</sup>:

$\text{CDCl}_3$  ( $\delta_{\text{CHCl}_3} = 7.26 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{\text{CDCl}_3} = 77.16 \text{ ppm}$ )

$\text{DMSO-d}_6$  ( $\delta_{(\text{CD}_2\text{H})\text{SO}(\text{CD}_3)} = 2.50 \text{ ppm}$ ,  $\delta_{(\text{CD}_3)\text{SO}(\text{CD}_3)} = 39.52 \text{ ppm}$ )

Die Feinstrukturen der Protonensignale werden mit „s“ für Singulett, „d“ für Dublett, „t“ für Triplet, „m“ für Multiplett, „dd“ für Doppeldublett usw. angegeben; ein „b“ vor der Feinstrukturbezeichnung kennzeichnet breite Signale, ein „p“ bezeichnet Pseudomultiplizitäten. Aus den protonenbreitbandentkoppelten Spektren wurde die Lage der  $^{13}\text{C}$ -Signale entnommen, die Zuordnung erfolgte aus den 2D-Spektren (HSQC/HMBC). Falls eine Zuordnung nicht möglich war oder nicht vorgenommen wurde, ist eine Liste der beobachteten Signale angegeben. Messfrequenz und Lösungsmittel werden den Daten in Klammern vorangestellt. Die Auswertung der 1D-Spektren erfolgte unter Zuhilfenahme der Software TopSpin (Version 3.1, Bruker). Alle anisotropen Proben wurden wenn nicht anders angegeben an einem DRX-500-NMR-Spektrometer mit 5 mm TBI Triple Resonanz Probenkopf mit x-Kanal und z-Gradienten der Firma Bruker mit den folgenden Basisfrequenzen aufgenommen.

$^1\text{H}$ : 500.15 MHz     $^{13}\text{C}$ : 125.76 MHz     $^2\text{H}$ : 76.78 MHz

Die Temperaturkontrolle erfolgte mittels BCU-X und B-VT 3000 Einheit. Als Akquisitions-Software wurde XWIN-NMR, zur Prozessierung die Software TopSpin (Version 3.1, Bruker) verwendet. Alle Messungen wurden ohne Rotation aufgenommen. Als NMR-Probenröhrchen wurden in der Regel Norell 508-UP-7, sowie für versiegelte Proben Wilmad 5MM Thin Wall Röhrchen verwendet.

**IR-Spektroskopie:** Spektrometer vom Typ Paragon 1000 PC der Firma Perkin Elmer oder Vector 22 der Firma Bruker. Die Proben wurden als KBr-Presslinge präpariert oder als Filme auf NaCl-Platten vermessen. Es sind die jeweils intensivsten Banden für ein gegebenes Molekül aufgelistet.

**Massenspektrometrie:** ESI-MS-Spektren wurden mit einem Bruker-Franzen Esquire LC Massenspektrometer, EI-MS-Spektren mit einem doppelt fokussierenden Massenspektrometer MAT 95 und hochaufgelöste MS-Spektren mit einem Finnigan GCQ GC-MS-System aufgenommen.

**CD-Spektroskopie:** Spektrometer JASCO J-810 mit einem Peletierelement PTC-423S/15 zur Regelung der Temperatur der Küvette. Die Messungen erfolgten in 1 cm Quarz-Küvetten mit einer Auflösung von 0.5 nm. Es wurde mit einer Geschwindigkeit von 200 nm/min aufgenommen und jede Messung zehnfach akkumuliert Als Lösungsmittel wurden üblicherweise CHCl<sub>3</sub> (von CaH<sub>2</sub> abdestilliert) und THF (HPLC grade) verwendet. Gewöhnlicherweise wurden 5 – 10 mg Polymer in 500 mL Lösungsmittel gelöst. Zur Akquisition wurde die Software Spectra Manager for Windows 95/NT (Version 1.53.05 (Build 1) der Firma JASCO Corporation) verwendet. Das Spektrometer liefert das CD-Signal als Elliptizität  $\Theta$  in Abhängigkeit von der Wellenlänge  $\lambda$  und wurde gemäß der einschlägigen Literatur nach unten stehender Gleichung ( 38 ) umgerechnet.<sup>[230]</sup>

$$[\Theta] = \frac{\Theta}{10 \cdot c \cdot d} = \frac{\Theta \cdot M \cdot V}{10 \cdot m \cdot d} \quad ( 38 )$$

$\Theta$	Elliptizität [mdeg]	$[\Theta]$	molare Elliptizität [deg·cm <sup>2</sup> ·dmol <sup>-1</sup> ]
m	Einwaage der Probe [mg]	d	Schichtdicke Küvette [cm]
V	Volumen Stammlösung [mL]	c	Konzentration Stammlösung [mol·L <sup>-1</sup> ]
M	Molare Masse (einer Wiederholungseinheit) [g·mol <sup>-1</sup> ]		



Wurden Copolymere vermessen, so wurde anstelle der Molaren Masse  $M$  eine effektive Molare Masse  $\mu_M$  gemäß Gleichung ( 39 ) berechnet und verwendet.

$$\mu_M = x_1 \cdot M_1 + x_2 \cdot M_2 \quad ( 39 )$$

$\mu_M$	Effektive Molare Masse	$x_i$	Molenbruch des Comonomers i
$M_i$	Molare Masse des Comonomers i		

**UV-Spektroskopie:** Spektrometer JASCO J-810 mit einem Peletierelement PTC-423S/15 zur Regelung der Temperatur der Küvette. Die Messungen erfolgten in 1 cm Quarz-Küvetten. Als Lösungsmittel wurden üblicherweise  $\text{CHCl}_3$  (von  $\text{CaH}_2$  abdestilliert) oder THF (HPLC grade) verwendet. Es wurden 5 – 10 mg Polymer in 500 mL Lösungsmittel gelöst. Die aufgenommenen UV-Spektren wurden aus dem aufgezeichneten Spannungsverlauf am Detektor mittels der Bedienungssoftware Spectra Manager (Version 1.54.03, Build 1) von JASCO extrahiert und stets so geplottet, dass der molare Extinktionskoeffizient  $\varepsilon$  als Funktion der Wellenlänge  $\lambda$  dargestellt ist. Dafür wurde gemäß LAMBERT-BEER'schem Gesetz (Gleichung ( 40 )) umgerechnet.

$$\varepsilon = \frac{A}{c \cdot d} = \frac{A \cdot M \cdot V}{m \cdot d} \quad ( 40 )$$

A	Absorption [dimensionslos]	d	Schichtdicke Küvette [cm]
c	Konzentration [ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ]	V	Volumen Stammlösung [L]
m	Einwaage der Probe [mg]	$\varepsilon$	molarer Absorptionskoeffizient [ $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ]
M	Molare Masse (einer Wiederholungseinheit) [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]		

Wurden Copolymere vermessen, so wurde anstelle der Molaren Masse  $M$  eine effektive Molare Masse  $\mu_M$  gemäß Gleichung ( 39 ) berechnet und verwendet.

**Drehwerte:** Perkin Elmer Polarimeter 241 mit Haake D8 Thermostat. Als monochromatische Strahlung diente die Natrium-D-Linie mit einer Wellenlänge von 589 nm und die vier Spektrallinien einer Hg-Lampe mit den Wellenlängen 578 nm, 546 nm, 436 nm und 365 nm. Die Messung erfolgte in 1 dm Küvetten in den jeweils angegebenen Lösungsmitteln und Konzentrationen. Die angegebenen spezifischen Drehwerte  $[\alpha]_{\lambda}^T$  berechnen sich nach Gleichung ( 41 ):

$$[\alpha]_{\lambda}^T = \frac{\alpha_{\text{gemessen}}}{d} \cdot \frac{100}{c} \quad (41)$$

T	Messtemperatur [°C]	$\lambda$	Wellenlänge [nm]
d	Schichtdicke Küvette [dm]	c	Konzentration [0.01·g·mL <sup>-1</sup> ]

**Dünnschichtchromatographie (DC):** Kieselgelfertigplatten SilG/UV<sub>254</sub> von Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Düren, Schichtdicke 0.25 mm. Die Chromatogramme wurden mit Kammersättigung aufgenommen, zunächst unter einer UV-Lampe (254 nm) untersucht und dann mittels 1 %-iger wässriger Kaliumpermanganatlösung und Erhitzen mit einem Heißluftfön Bosch PHG530-2 entwickelt. Durch Herauslösen des überschüssigen Kaliumpermanganats in einem Wasserbad wurden die Chromatogramme fixiert.

**Flashsäulenchromatographie:** Es wurden Apparaturen der Firma Glasgerätebau Ochs GmbH verwendet. Die feste Phase bestand aus Kieselgel 60 (15-40  $\mu\text{m}$ ) der Firma Merck. Die Trennungen wurden bei einem Druck von 2.0-2.5 bar durchgeführt. Vor Beginn der Chromatographie wurde das Kieselgel mit Methanol, Essigester und Petrolether gespült. Die gleiche Konditionierung wurde mit Kieselgel für das Filtrieren von Rohprodukten durchgeführt.

**Gelpermeationschromatographie (GPC):** HPLC-Pumpe der Firma Jasco, zwei Säulen MZ-Gel Sdplus 10<sup>3</sup> Å und 10<sup>5</sup> Å der Firma MZ-Analysetechnik mit Ausschlussgrenzen von 70 000 und 4 000 000 im Ofen (30°C), üblicherweise 1 mg Polymer in 0.2 ml THF (1 Tropfen Toluol pro 10 ml THF als interner Standard). Fluss 1.0 ml/min (Druck: 35-38 bar), UV975-Detektor der Firma Jasco: 254 nm für PS.

Die Bestimmung des **mittleren Molekulargewichtes** ( $M_n$  und  $M_w$ ), sowie der **Polydispersität** (PDI) der hergestellten Polymere erfolgte anhand von GPC-Untersuchungen (Kalibrierung mit PS-Standards der Firma Macherey-Nagel GmbH & Co. KG, Auswertungsprogramm: Borwin, Version 1.50, Build 12).

**Elementaranalyse:** C,H,N,S-Analyseapparat Vario EL III der Firma Elementar.

---

Als **Schutzgas** wurde Argon der Qualität 4.8 verwendet, welches zu Polymerisationszwecken zuvor durch Leiten über einen Kupferkatalysator von Sauerstoff und weiterhin durch Leiten über bzw. durch Blaugel, KOH-Plättchen und Phosphorpentoxid mit Indikator (Siccapent<sup>®</sup>) von Wasser befreit wurde.

**Schmelzpunkte** wurden mit einer Schmelzpunktbestimmungs-Apparatur SG2000 der Firma HWS-Laboratoriumstechnik bestimmt und sind unkorrigiert.

**Gefriertrocknung:** Gefriertrocknungsanlage des Typs 2-4 LD plus der Firma Christ. Das Trocknungsgut wurde hierzu in einem geeigneten Lösungsmittel (Benzol, Wasser oder DMSO) gelöst und in flüssigem Stickstoff tiefgefroren, bevor es an der Anlage getrocknet wurde.

**Wasserfreie Lösungsmittel und Reagenzien:** Toluol, Benzol, Diethylether und THF wurden von Natrium/Benzophenon, Dichlormethan, Chloroform, Triethylamin und Propan-1,3-Diol von CaH<sub>2</sub> und Methanol von Magnesium abdestilliert. DMF und DMSO wurden in einer Septen-Flasche über Molekularsieb und unter Schutzgas-Atmosphäre kommerziell bezogen.

Zum Entgasen der Lösungsmittel wurde die „Freeze-Pump-Thaw“-Technik angewandt.

**SVD-Analysen:** Es wurde das RDC Modul des Programms hotFCHT (Compiled: Nov 2 2010) verwendet.<sup>[164]</sup> Die Inputfehler der, mithilfe von CLIP/CLAP-HSQC-NMR-Spektren, gemessenen Kopplungen wurden, wenn nicht anders angegeben, auf 0.5 Hz eingestellt. Alle Input-Dateien ([datei.inp]), sowie die relevanten Output-Dateien (für SCST-Analysen [datei.sp.rdc]; für MCST-Analysen [datei.sp.rdc.conformers]) befinden sich auf dem, der Arbeit beigelegten Datenträger.

**Computational Details:** Um eine einheitliche und reproduzierbare Strukturbasis zur Berechnung der RDC Daten zu schaffen wurden alle Molekülstrukturen der im Rahmen dieser Arbeit beschriebenen Analyten aus Dichtfunktional-Theorie (DFT) Berechnungen abgeleitet. Startstrukturen wurden aus den entsprechenden Röntgenstrukturanalysen der Verbindungen (z.B.  $\alpha$ -Pinen, Cytisin, Strychnin) oder

---

geeigneten Derivaten (z.B. Nicotin, Caryophyllen), bzw. manuell generiert, eventuell notwendige Konformationsanalysen wurden durch Variation entsprechender Torsionswinkel eingeleitet. Alle DFT Berechnungen (Geometrie- und Energieoptimierungen) wurde mit Hilfe von *Gaussian09*<sup>[231]</sup> unter Verwendung des Dichtefunktionals B3LYP und dem triple- $\xi$  Basissatz 6-311+G(d,p) mit zusätzlichen diffusen und Polarisationsfunktionen durchgeführt, das für die NMR Messungen typische Lösungsmittel Chloroform wurde als „polarisierbares Continuum Modell“ (PCM) berücksichtigt (Ausnahme: **85**, **86** und **93**: DFT-Methode; PBE1PBE/6-311+G(d,p)). Alle identifizierten Strukturen wurden durch Frequenzanalyse und das Fehlen von negativen Schwingungsfrequenzen als echte Energie-Minima verifiziert, die erhaltenen Koordinaten der Strukturen wurden für die Berechnung der entsprechenden Alignment-Tensoren und der RDCs kopiert und verwendet.

**Laborjournalnummern** AK-### sind den Versuchen zugeordnet.

---

## 6.2 Allgemeine Arbeitsvorschriften

### 6.2.1 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Ammonium-tosylate von Aminosäuredecylestern (AAV1)

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[110]</sup> werden in einem Einhalskolben mit aufgesetzten Wasserabscheider und Dimrothkühler die entsprechende Aminosäure (1 Äq) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (1.1 Äq) in Toluol ( $c = 0.25 \text{ M}$  bzgl. Aminosäure) suspendiert und mit 1-Decanol **41** (0.95 Äq) versetzt. Die Mischung wird solange zum Rückfluss erhitzt bis sich 2.05 Äq Wasser abgeschieden haben und eine klare Lösung entstanden ist. Anschließend wird das Lösemittel vollständig am Rotationsdampfer entfernt und das Rohprodukt aus EE/Hex umkristallisiert. In vielen Fällen weist das Rohprodukt bereits eine solch hohe Reinheit auf, dass es ohne weitere Aufreinigungsschritte weiter eingesetzt werden kann.

### 6.2.2 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Synthese der Ammoniumchloride von Aminosäuredecylestern (AAV2)

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[110]</sup> werden in einem Einhalskolben mit aufgesetzten Wasserabscheider und Dimrothkühler die entsprechende Aminosäure (1 Äq) und *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat (1.1 Äq) in Toluol ( $c = 0.25 \text{ M}$  bzgl. Aminosäure) suspendiert und mit 1-Decanol (0.95Äq) versetzt. Die Mischung wird solange zum Rückfluss erhitzt bis sich 2.05 Äq Wasser abgeschieden haben und eine klare Lösung entstanden ist. Anschließend wird das Lösemittel vollständig am Rotationsdampfer entfernt und das Rohprodukt in DCM ( $c = 0.75 \text{ M}$ ) aufgenommen. Die Lösung wird einmal mit demselben Volumen gesättigter wässriger  $\text{NaHCO}_3$ -Lösung und einmal mit dem halben Volumen Brine gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  getrocknet und anschließend das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Das farblose Öl wird in wenig Diethylether aufgenommen und mit 2 M etherischer HCl neutralisiert. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der weiße Rückstand mehrmalig aus Aceton umkristallisiert.

### 6.2.3 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur CDI-vermittelten Amidkupplung zur Herstellung der Arylamiden der Aminosäureester (AAV3)

Gemäß Literatur<sup>[110]</sup> werden unter Ar-Atmosphäre in einem Dreihalskolben das Benzoessäurederivat (1 Äq) vorgelegt und in einer Mischung aus THF und DCM (beides trocken; v/v = 1/1.5, c = 65 mM) gelöst. Die Lösung wird auf 0°C abgekühlt und in einer Portion mit CDI (1.1 Äq) versetzt. Nach zehnminütigen Rühren bei 0°C wird die Lösung auf Raumtemperatur aufgewärmt und solange gerührt bis mittels aufgesetzten Blasenzählers keine Gasentwicklung mehr beobachtet werden kann. Parallel wird eine Lösung des entsprechenden Ammoniumsalzes des Aminosäureesters (Ammoniumchlorid oder Ammoniumtosylat; 1 Äq) in DCM (0.3 M) aufgenommen und mit dem gleichen Volumen gesättigter wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in trockenem DCM (c = 0.5 M) aufgenommen und nach beendeter Gasentwicklung langsam über einen isobaren Tropftrichter der auf 0°C abgekühlten Reaktionslösung zudosiert. Nach einstündigem Rühren bei 0°C wird die Reaktionslösung auf Raumtemperatur erwärmt und für weitere 8 Stunden gerührt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer vollständig entfernt und der verbleibende Rückstand in DCM (c = 0.1 M) aufgenommen. Die Lösung wird jeweils einmal mit dem gleichen Volumen Wasser und Brine gewaschen und anschließend über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel wird das Produkt erhalten, welches durch Kristallisation aus Hexan elementaranalysenrein erhalten werden kann.

### 6.2.4 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Kupplung von *p*-Ethinylbenzoyloxysuccinimid **53** mit Aminosäuren. (AAV4)

In Anlehnung an ein Patent<sup>[193]</sup> werden in einem Einhalskolben *p*-Ethinylbenzoyloxysuccinimid **53** (1 Äq) in einer Mischung von Ethanol, DCM und Wasser (v/v/v = 5/3/2; c = 0.5 M) vorgelegt und mit der entsprechenden Aminosäure (1 Äq) versetzt. Der Suspension wird tropfenweise Triethylamin (1.15 Äq) zudosiert und solange gerührt bis eine klare Lösung entsteht. Das Lösemittel wird im Anschluss vollständig am Rotationsverdampfer entfernt und der

---

Rückstand in DCM ( $c = 1 \text{ M}$ ) aufgenommen. Es wird einmal mit dem halben Volumen  $1 \text{ M HCl}$  gewaschen und die organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Rohprodukt kann säulenchromatographisch an Kieselgel aufgereinigt werden und liegt meist in solch hoher Reinheit vor, dass es auch ohne weitere Aufreinigungsschritte umgesetzt werden kann.

#### **6.2.5 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur Polymerisation von Arylacetylen-Monomeren (AAV5)**

Gemäß Literatur<sup>[110]</sup> werden in einem mehrfach ausgeheizten Schlenkfinger unter trockener Ar-Atmosphäre das entsprechende Monomer (1 Äq) in einer Mischung aus trockenem und entgasten THF und Triethylamin ( $v/v = 3/1$ ;  $c = 0.7 \text{ M}$ ) gelöst. Nachdem die Lösung auf  $30^\circ\text{C}$  temperiert wurde, wird eine Lösung des Initiators  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  (0.001 Äq) in trockenen und entgasten THF ( $c = 7 \mu\text{M}$ ) via Spritze durch ein Septum in einer Portion augenblicklich hinzudosiert. Die stark viskose Lösung wird für drei Stunden bei  $30^\circ\text{C}$  gehalten und im Anschluss mit so viel THF verdünnt wie zum Homogenisieren notwendig ist. Die Lösung wird entweder via Pasteur-Pipette oder (bei größeren Volumina) via Tropftrichter in einen großen Überschuss MeOH eingetropft und das ausgefallene Polymer durch Zentrifugation isoliert und am Rotationsverdampfer getrocknet. Es wird erneut in THF gelöst und nochmals in MeOH eingetropft. Nach Zentrifugation und Trocknung am Rotationsverdampfer wird das Polymer in Benzol gelöst und durch Lyophilisierung getrocknet.

#### **6.2.6 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur quervernetzenden Homopolymerisation der poly(acetylenischen) Makromonomere poly-5-co-37 zur Herstellung von Organogelen (AAV6)**

Vor der Synthese werden die Oberflächen der, als Reaktionsgefäße verwendeten, Glasröhrchen durch eintägiges Einwirken einer 1:1 ( $v/v$ ) Mischung von Trimethylsilylchlorid und Dimethylsilyldichlorid, sowie anschließendem sorgfältigen Spülens mit DCM und ausgiebigen Trocknens hydrophobiert. Es wird eine Lösung des

Polymers von gewünschter Konzentration in THF angesetzt. Der Lösung werden 30 mol-% (bezogen auf die Styroleinheiten) AIBN zugesetzt. Die in der Masse des Polymers enthaltene Stoffmenge der Styrol-Einheiten  $n_{\text{Sty,P}}$  berechnet sich unter der Annahme einer vollständigen Übertragung der Feed-Zusammensetzung während der Polymerisation der comonomeren Mischung in das erhaltene Polymerisat nach Gleichung ( 42 ).

$$n_{\text{Sty,P}} = \frac{m_P \cdot x_{\text{Sty}}}{\mu_{\text{eff}}} \quad ( 42 )$$

$m_P$  Einwaage Polymer [mg]

$x_{\text{Sty}}$  Molenbruch von Comonomer 37

$\mu_{\text{eff}}$  Effektive Molare Masse [g/mol]

In Hinblick auf die schlechte Löslichkeit und hohe Viskosität wird diese Lösung in NMR-Röhrchen angesetzt und durch mehrmaliges Auf- und Abzentrifugieren homogenisiert. Nach erfolgter Homogenisierung wird die Lösung in die vorbereiteten Glasröhrchen überführt. Dies kann einfach erfolgen, indem das zum Homogenisieren verwendete NMR-Röhrchen umgekehrt in das Syntheseröhrchen eingebracht wird und anschließend vorsichtige die Lösung heraus zentrifugiert wird. Das Glasröhrchen wird verschlossen und bei 45°C für fünf Tage in einen Trockenschrank gestellt. Anschließend wird das Glasröhrchen vorsichtig aufgebrochen und das Gel von den größten Splittern befreit. Es wird für einen Tag in Chloroform eingelegt, wobei auch kleinere Splitter abgewaschen werden. Das Gel wird nun zum vollständigen Trocknen dem folgenden Lösungsmittelgradienten ausgesetzt.

1. CHCl<sub>3</sub>/PE (4:1 (v/v), 1 Tag)
2. CHCl<sub>3</sub>/PE (3:7 (v/v), 1 Tag)
3. PE (1 Tag)
4. PE/MeOH (1:2 (v/v), 1 Tag)
5. MeOH (1 Tag)

Nach einem weiteren Tag Trocknens an der Luft sind die Gele einsatzbereit.



### 6.2.7 Allgemeine Arbeitsvorschrift zur quervernetzenden Copolymerisation der poly(acetylenischen) Makromonomere poly-5-co-37 mit Styrol 72 zur Herstellung von Organogelen (AAV7)

Vor der Synthese werden die Oberflächen der, als Reaktionsgefäße verwendeten, Glasröhrchen durch eintägiges Einwirken einer 1:1 (v/v) Mischung von Trimethylsilylchlorid und Dimethylsilyldichlorid, sowie anschließend sorgfältigen Spülens mit DCM und ausgiebigen Trocknens hydrophobiert. Es wird eine Lösung des Polymers von gewünschter Konzentration in Styrol **72** angesetzt und in die Glasröhrchen eingebracht. Das Styrol wird vor Benutzung über Filtrieren durch eine Packung von basischem Aluminiumoxid von Inhibitorzusätzen befreit und anschließend unter verminderten Druck destilliert. Der Lösung werden 0.17 mol-% (bezogen auf die Styroleinheiten) AIBN zugesetzt. Die in der Reaktionslösung enthaltene Gesamtstoffmenge der Styrol-Einheiten  $n_{\text{Sty,Ges}}$  berechnet sich unter der Annahme einer vollständigen Übertragung der Feed-Zusammensetzung während der Polymerisation der comonomeren Mischung in das erhaltene Polymerisat nach Gleichung ( 43 ).

$$n_{\text{Sty,Ges}} = n_{\text{sty,P}} + n_{\text{Sty,B}} \quad ( 43 )$$

$n_{\text{Sty,P}}$  Stoffmenge der Styroleinheiten entlang der PPA-Kette [mol]

$n_{\text{Sty,B}}$  Stoffmenge des als Bulkmaterial verwendete Styrol [mol]

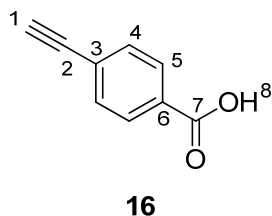
Die Menge an eingesetztem Styrol richtet sich nach gewünschten Quervernetzungsgrad und Konzentration. Die fertigen Lösungen werden für fünf Tage bei 45°C in einen Trockenschrank gestellt. Anschließend werden die Glasröhrchen vorsichtige aufgebrochen. Die Gele sind nach zum Einsatz bereit.

## 6.3 Monomersynthese

### 6.3.1 Synthese von *p*-Ethynylbenzoesäure **16**

Gemäß Literatur<sup>[110]</sup> werden in einem 500 mL Schlenkkolben 10 mL (16.5 g, 59.8 mmol, 1 Äq) *p*-Iodbenzoesäureethylester **42**, 414 mg (0.6 mmol, 0.01 Äq) Bis(triphenylphosphan)-palladiumdichlorid, 310 mg (1.2 mmol, 0.02 Äq)

Triphenylphosphan, sowie 224 mg (1.2 mmol, 0.02 Äq) Kupfer(I)iodid in 200 mL trockenem und entgasten Triethylamin unter Ar-Atmosphäre suspendiert und bei 0°C langsam 12.8 mL (8.8 g, 89.7 mmol, 1.5 Äq) Trimethylsilylacetylen **39** zugetropft. Die Reaktion wird für 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt und im Anschluss über Celite® filtriert. Das Filtrat wird am Rotationsverdampfer vom Lösemittel befreit und das verbleibende dunkle Öl in 70 mL Ethanol aufgenommen. Die Lösung wird auf 0°C abgekühlt, 90 mL einer 1 M Natronlauge langsam zugetropft und für 2 Stunden bei 0°C, sowie für 12 weitere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend wird das Ethanol am Rotationsverdampfer entfernt und die wässrige Lösung mit 250 mL Diethylether gewaschen. Nun wird der pH der Lösung mit 1 M HCl auf pH < 6 abgesenkt und der ausgefallenen Feststoff mit 500 mL Diethylether extrahiert. Die organische Phase wird einmal mit 100 mL Wasser und einmal mit 100 mL Brine gewaschen und im Anschluss über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach Entfernung des Lösemittels am Rotationsverdampfer verbleibt ein bronzefarbener Feststoff. Auf diesem Wege lassen sich 7.8 g (52.7 mmol, Y = 88%) *p*-Ethynylbenzoesäure **16** herstellen. Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben (AK-240).



R<sub>F</sub>: 0.7 (PE/EE = 1:1).

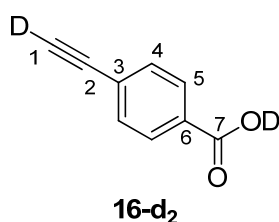
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 300 MHz, 300 K) δ = 13.12 (bs, 8-H), 7.94 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.59 (d, 4-H<sub>2</sub>), 4.42 (s, 1-H) ppm.

<sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.3 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO [D<sub>6</sub>], 75 MHz, 300 K) δ = 166.6 (7-C), 131.8 (5-C), 130.8 (6-C), 129.4 (4-C), 126.0 (3-C), 83.5 (1-C), 82.7 (2-C) ppm.

#### 6.3.1.1 Synthese von *p*-(Ethinyl-D)Deuterobenzoessäure **16-d<sub>2</sub>**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[210]</sup> werden in einem Rundkolben 2.0 g (13.7 mmol, 1 Äq) *p*-Ethinylbenzoessäure **16** in 11 mL Natriumdeuteroxid-Lösung in Deuteriumoxid (1.5 M, 16.4 mmol, 1.2 Äq) gelöst und für eine halbe Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Der Lösung werden 5.3 mL einer Deuteriumchlorid-Lösung in Deuteriumoxid (6.2 M, 32.8 mmol, 2.4 Äq) zugetropft und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Der Niederschlag wird mehrmalig mit Deuteriumoxid gewaschen und anschließend im Vakuum getrocknet. Es werden auf diesem Weg 2.0 g (13.5 mmol, Y = 98%) *p*-(Ethinyl-D)Deuterobenzoessäure **16-d<sub>2</sub>** als bronzefarbener Feststoff erhalten. Der Deuterierungsgrad wurde NMR-spektroskopisch zu >95% bestimmt. Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben. (AK-429)



<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 300 MHz, 300 K) δ = 7.93 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.58 (d, 5-H<sub>2</sub>) ppm.

<sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.3 Hz.

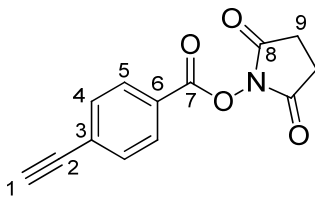
<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-D<sub>6</sub>, 75 MHz, 300 K) δ = 166.5 (7-C), 131.8 (5-C), 130.8 (6-C), 129.4 (4-C), 126.0 (3-C), 83.1 (t, 1-C), 82.2 (2-C) ppm.

<sup>1</sup>J<sub>C1-D</sub> = 36.4 Hz.

#### 6.3.2 Synthese von *p*-Ethinylbenzoyloxysuccinimid **53**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[232]</sup> werden in einem 250 mL Schlenkkolben 6.0 g (41.0 mmol, 1 Äq) *p*-Ethinylbenzoessäure **16** vorgelegt und unter Ar-Atmosphäre in 160 mL trockenem THF gelöst. Es werden nun 5.6 g (49.3 mmol, 1.2 Äq) *N*-Hydroxysuccinimid und 11.0 g (53.3 mmol, 1.3 Äq) DCC hinzugefügt und die Lösung für 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Dicyclohexylharnstoff

wird abfiltriert und das Filtrat jeweils einmal mit dem halben Volumen an Wasser und Brine gewaschen. Die organische Phase wird über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und das Lösemittel vollständig am Rotationsverdampfer entfernt. Das Rohprodukt wird säulenchromatographisch an Kieselgel (PE/EE = 3:1 zu PE/EE = 1:2) aufgereinigt. Nach Umkristallisation aus DCM werden 9.1 g (37.7 mmol, Y = 92%) *p*-Ethynylbenzoyloxysuccinimid **53** als farblose Kristalle erhalten. (AK-385)



**53**

$R_F$ : 0.34 (PE/EE = 1:1).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  = 8.09 (d, 5- $\text{H}_2$ ), 7.74 (d, 4- $\text{H}_2$ ), 4.62 (s, 1-H), 2.89 (s, 9-H) ppm.

$^3J_{4,5}$  = 8.3 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{DMSO-d}_6$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  = 170.2 (8-C), 161.2 (7-C), 132.7 (4-C), 130.2 (5-C), 128.6 (6-C), 124.4 (3-C), 85.5 (2-C), 82.2 (1-C), 25.5 (9-C) ppm.

$T_M$ : 214°C.

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  = 3263, 2928, 2360, 1772, 1723  $\text{cm}^{-1}$ .

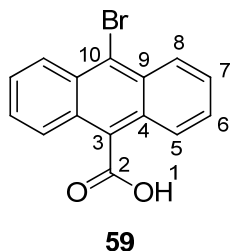
EI-MS  $m/z$  (%): 243 (1.2  $[\text{M}]^+$ ), 129 (100  $[\text{C}_9\text{H}_5]^+$ ), 101 (20  $[\text{C}_8\text{H}_5]^+$ ).

EI-HRMS: ( $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_4$ )	berechnet:	243.0531
	gemessen:	243.0538

EA: ( $\text{C}_{13}\text{H}_9\text{NO}_4$ )	berechnet:	C: 64.20	H: 3.37	N: 5.76
	gefunden:	C: 63.89	H: 3.64	N: 5.64

### 6.3.3 Synthese von 10-Bromoanthracenyl-9-carbonsäure **59**

In einem ausgeheizten Dreihalskolben mit aufgesetzten isobarem Tropftrichter werden unter Ar-Atmosphäre 20.0 g (59.5 mmol, 1 Äq) 9,10-Dibromoanthracen **58** in 600 mL trockenem Ether suspendiert und auf -78°C abgekühlt. Der hellgelben Suspension werden über einen Zeitraum von 30 Minuten 20.2 g (62.5 mmol,  $c = 3.1$  mmol/g, 1.05 Äq) einer *n*-BuLi-Lösung in Hexan zugetropft und im Anschluss langsam auf 0°C erwärmt. Nun wird über ein Gaßeinleitungsrohr für 2 Stunden CO<sub>2</sub> durch die Lösung geleitet. Der ausgefallene Feststoff wird im Folgenden viermal mit 200 mL Wasser extrahiert. Durch Ansäuern der wässrigen Phase mit halbkonzentrierter Salzsäure wird das Rohprodukt zur Fällung gebracht. Der Niederschlag wird abfiltriert und in der minimalen Menge THF gelöst. Die Lösung wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösungsmittel am Rotationsverdampfer entfernt. Durch Kristallisation aus *i*PrOH werden 13.4 g (44.4 mmol,  $Y = 75\%$ ) 10-Bromoanthracenyl-9-Carbonsäure **59** als gelbe Nadeln erhalten. Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.<sup>[233]</sup> (AK-CS-10)



$R_F$ : 0.81 (PE/EE = 2:1).

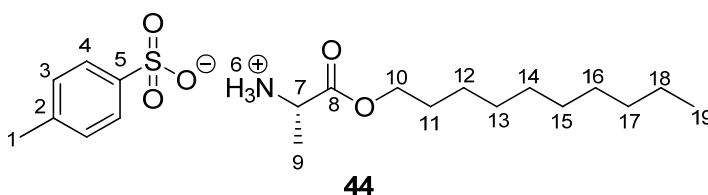
<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 300 MHz; 300 K)  $\delta$  = 14.25 (bs, 1-H), 8.48 (m, 5-H<sub>2</sub>), 8.09 (m, 8-H<sub>2</sub>), 7.73 (m,  $\Sigma$  6-H<sub>2</sub>, 7-H<sub>2</sub>) ppm.

<sup>13</sup>C-NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, 75 MHz, , 300 K)  $\delta$  = 169.7 (2-C), 131.2 (3-C), 129.2 (4-C), 128.1 (8-C), 127.4 (5-C), 127.3 (6-C), 127.2 (9-C), 125.5 (7-C), 123.1 (10-C) ppm.

### 6.3.4 Synthese der Aminosäureester

#### 6.3.4.1 Synthese von L-Alanindecylesterammoniumtosylat **44**

Gemäß **AAV1** werden 10.0 g (112.0 mmol, 1 Äq) L-Alanin **24**, 16.8 g (106.0 mmol, 0.95 Äq) 1-Decanol, sowie 23.5 g (123.0 mmol, 1.1 Äq) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 450 mL Toluol umgesetzt. Es werden so 45.0 g (112.0 mmol, Y = 100%) des Produktes **44** als farbloser Feststoff erhalten. Die analytischen Daten entsprechen der Literatur.<sup>[116]</sup> (AK-401)



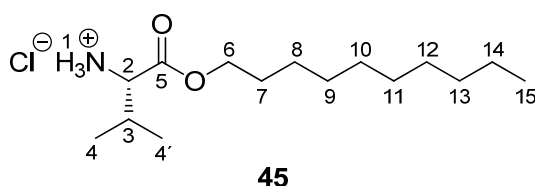
<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  = 8.12 (bs, 6-H<sub>3</sub>), 7.74 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.13 (d, 3-H<sub>2</sub>), 4.01 (m,  $\Sigma$  7-H, 10-H<sub>2</sub>), 2.35 (s, 1-H<sub>3</sub>), 1.52 (m, 11-H<sub>2</sub>), 1.44 (d, 9-H<sub>3</sub>), 1.23 (m,  $\Sigma$  12-H<sub>2</sub>, 13-H<sub>2</sub>, 14-H<sub>2</sub>, 15-H<sub>2</sub>, 16-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>), 0.89 (t, 19-H<sub>3</sub>) ppm.

<sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>7,9</sub> = 7.3 Hz, <sup>3</sup>J<sub>18,19</sub> = 6.9 Hz.

#### 6.3.4.2 Synthese von L-Valindecylesterammoniumchlorid **45**

Gemäß **AAV2** werden 20.0 g (171.0 mmol, 1 Äq) L-Valin **26**, 25.7 g (162.0 mmol, 0.95 Äq) 1-Decanol, sowie 35.7 g (188.0 mmol, 1.1 Äq) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 950 mL Toluol umgesetzt. Es werden so 36.0 g (122.0 mmol, Y = 71%) des Produktes **45** als farbloser Feststoff erhalten. (AK-239)

Das Enantiomer D-Valindecylesterammoniumchlorid **ent-45** kann auf äquivalente Weise durch Verwendung von D-Valin **ent-26** dargestellt werden. (AK-278)



**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ = 8.75 (bs, 1-H<sub>3</sub>), 4.25-4.12 (m, 6-H<sub>2</sub>), 3.95-3.88 (m, 2-H), 2.51-2.40 (m, 3-H), 1.71-1.61 (m, 7-H<sub>2</sub>), 1.38-1.18 (m, Σ 8-H<sub>2</sub>, 9-H<sub>2</sub>, 10-H<sub>2</sub>, 11-H<sub>2</sub>, 12-H<sub>2</sub>, 13-H<sub>2</sub>, 14-H<sub>2</sub>), 1.16-1.11 (m, Σ 4-H<sub>3</sub>, 4'-H<sub>3</sub>), 0.87 (t, 15-H<sub>3</sub>) ppm.  
<sup>3</sup>J<sub>14,15</sub> = 6.9 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ = 168.4 (5-C), 66.4 (6-C), 58.5 (2-C), 31.8 (13-C), 29.9 (3-C), Σ 29.47, 29.45, 29.1 (10-C, 11-C, 12-C) 29.2, (9-C), 25.8 (8-C), 22.6 (14-C), Σ 18.3, 18.2 (C-4, C-4'), 14.0 (C-15) ppm.

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3395, 2930, 1746, 1591, 1507, 1462, 1227 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** m/z (%): 259 (10, [M]<sup>+</sup>), 214 (30.4, [C<sub>12</sub>H<sub>24</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 72 (100, [C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>+</sup>), 57 (32.8, [C<sub>2</sub>H<sub>3</sub>NO]<sup>+</sup>), 43 (52.8, [C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

**ORD (c = 1.0, THF):**  $[\alpha]_{589}^{23} = +1.40$ ;  $[\alpha]_{578}^{23} = +1.50$ ;  $[\alpha]_{546}^{23} = +1.90$ ;  
 $[\alpha]_{436}^{23} = +5.90$ ;  $[\alpha]_{365}^{23} = +15.30$

<b>EA:</b> (C <sub>15</sub> H <sub>32</sub> NO <sub>4</sub> *Cl)	<b>berechnet</b>	C: 61.31	H: 10.98	N: 4.77
	<b>gefunden</b>	C: 61.23	H: 10.99	N: 4.56

#### 6.3.4.3 Synthese von L-Phenylalanindecylesterammoniumchlorid **46**

Gemäß **AAV2** werden 10.0 g (60.5 mmol, 1 Äq) L-Phenylalanin **40**, 9.1 g (57.5 mmol, 0.95 Äq) 1-Decanol, sowie 12.7 g (66.6 mmol, 1.1 Äq) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 500 mL Toluol umgesetzt. Es werden so 14.3 g (41.0 mmol, Y = 69%) des Produktes **46** als farbloser Feststoff erhalten. (AK-279)

Das Enantiomer D-Phenylalanindecylesterammoniumchlorid **ent-46** wurde auf äquivalente Weise durch Verwendung von D-Phenylalanin **ent-40** dargestellt. (AK-279)


$$^2J_{3a,3b} = 14.3 \text{ Hz}, ^3J_{2,3a} = 5.5 \text{ Hz}, ^3J_{2,3b} = 7.8 \text{ Hz}, ^3J_{16,17} = 7.0 \text{ Hz}.$$

**T<sub>M</sub>: 113°C.**

**EI-MS** m/z (%): 306 (2.5, [M]<sup>+</sup>), 214 (37.4, [C<sub>12</sub> H<sub>24</sub>NO<sub>2</sub>]<sup>+</sup>), 120 (100 [C<sub>8</sub>H<sub>10</sub>N]<sup>+</sup>), 74 (43.1, [C<sub>4</sub>H<sub>12</sub>N]<sup>+</sup>).

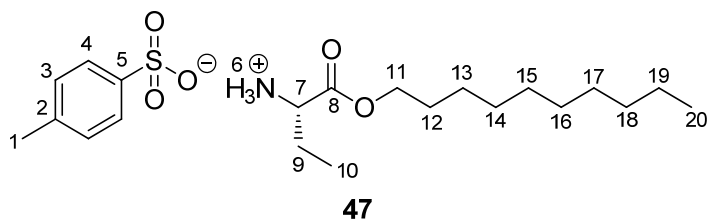
$$[\alpha]_{436}^{23} = +40.70; \quad [\alpha]_{365}^{23} = +75.90$$

<b>berechnet</b>	C: 66.74	H: 9.43	N: 4.10
<b>gefunden</b>	C: 66.50	H: 9.39	N: 3.97



#### 6.3.4.4 Synthese von L-Butansäuredecylester-2-ammoniumtosylat **47**

Gemäß AAV1 werden 5.0 g (48.5 mmol, 1 Äq) L-2-Aminobutansäure **25**, 7.4 g (47.0 mmol, 0.95 Äq) 1-Decanol, sowie 10.1 g (53.3 mmol, 1.1 Äq) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat in 200 mL Toluol umgesetzt. Es werden so 18.3 g (44.0 mmol, Y = 92%) des Produktes **47** als farbloser Feststoff erhalten. (AK-491)



$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500.MHz, 300 K)  $\delta$  = 8.17 (bs, 6- $\text{H}_3$ ), 7.70 (d, 4- $\text{H}_2$ ), 7.09 (d, 3- $\text{H}_2$ ), 4.01 (m, 11- $\text{H}_2$ ), 3.90 (bt, 7-H), 2.30 (s, 1- $\text{H}_3$ ), 1.85 (t, 9- $\text{H}_2$ ), 1.51 (m, 12- $\text{H}_2$ ), 1.40 – 1.13 (m,  $\Sigma$  13- $\text{H}_2$ , 14- $\text{H}_2$ , 15- $\text{H}_2$ , 16- $\text{H}_2$ , 17- $\text{H}_2$ , 18- $\text{H}_2$ , 19- $\text{H}_2$ ), 0.88 (t, 10- $\text{H}_3$ ), 0.84 (t, 20- $\text{H}_3$ ) ppm.

$^2J_{3,4}$  = 8.1 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz 295 K)  $\delta$  = 169.5 (8-C), 141.8 (5-C), 140.1 (2-C), 128.7 (3-C), 126.0 (4-C), 66.3 (11-C), 54.1 (7-C), 31.8, 29.5, 29.4, 29.2, 29.1, 25.7, 23.7, 22.8, 21.5 ( $\Sigma$  1-C, 9-C, 13-C, 14-C, 15-C, 16-C, 17-C, 18-C, 19-C), 28.3 (12-C), 14.1 (20-C), 9.1 (10-C) ppm.

$T_M$ : 117°C

**IR (KBr):**  $\tilde{\nu}$  = 3042, 2920, 2694, 2561, 2013, 1735, 1601, 1520  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-MS**  $m/z$  (%): 172 (9.1 [ $\text{C}_9\text{H}_{18}\text{NO}_2$ ] $^+$ ), 58 (100 [ $\text{C}_3\text{H}_8\text{N}$ ] $^+$ ).

**EI-HRMS** (Fragmentation  $\text{C}_{14}\text{H}_{30}\text{NO}_2$ )

berechnet:  $m/z$  = 244.2276 [ $\text{M}$ ] $^+$

gemessen:  $m/z$  = 244.2251 [ $\text{M}$ ] $^+$

ORD (c = 1.0, MeOH):

$$[\alpha]_{589}^{20} = +6.00 ; \quad [\alpha]_{578}^{20} = +6.20 ; \quad [\alpha]_{546}^{20} = +7.00 ;$$

$$[\alpha]_{436}^{20} = +11.60 ; \quad [\alpha]_{365}^{20} = +19.40$$

EA (C<sub>14</sub>H<sub>30</sub>NO<sub>2</sub>\*C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>SO<sub>3</sub>)

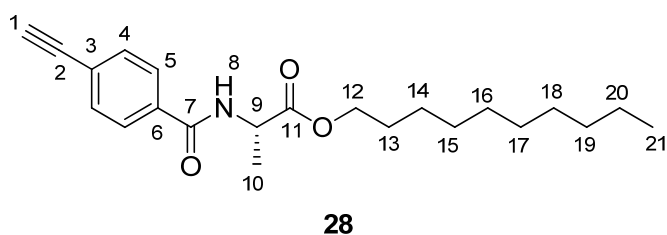
berechnet C: 60.69 H: 8.97 N: 3.37

gefunden C: 60.39 H: 8.90 N: 3.33

### 6.3.5 Amidkupplungen zu den Monomeren und Monomervorläufern

#### 6.3.5.1 Synthese von *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-L-Alanindecylester **28**

Gemäß AAV3 werden 7.5 g (51.1 mmol, 1 Äq) *p*-Ethynylbenzoesäure **16**, 20.5 g (51.1 mmol, 1 Äq) L-Alanindecylesterammoniumtosylat **44**, sowie 9.0 g (55.7 mmol, 1.09 Äq) CDI in einer Mischung aus 315 mL trockenem THF und 470 mL trockenem DCM zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EE = 9:1) und anschließender Kristallisation aus Hexan werden 15.3 g (42.8 mmol, Y = 84%) *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-L-Alanindecylester **28** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.<sup>[152]</sup> (AK-402)



R<sub>F</sub>: 0.1 (PE/EE = 9:1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K) δ = 7.76 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.54 (d, 4-H<sub>2</sub>), 6.85 (bd, 8-H), 4.77 (p, 9-H), 4.17 (m, 12-H<sub>2</sub>), 3.20 (s, 1-H), 1.66 (m, 13-H<sub>2</sub>), 1.51 (d, 10-H<sub>3</sub>), 1.42 – 1.17 (m, Σ 14-H<sub>2</sub>, 15-H<sub>2</sub>, 16-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>), 0.88 (t, 21-H<sub>3</sub>) ppm.

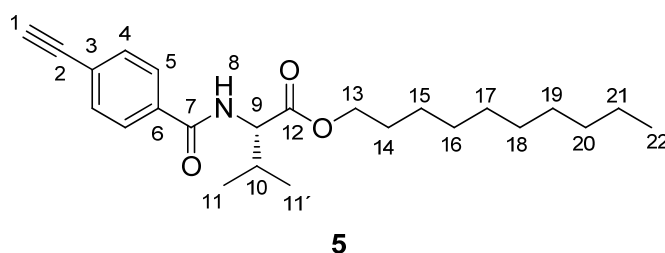
<sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 7.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 7.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>20,21</sub> = 6.9 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 75 MHz, 300 K)  $\delta$  = 173.3 (11-C), 166.0 (7-C), 134.0 (3-C), 132.3 (4-C), 127.1 (5-C), 125.7 (6-C), 82.8 (2-C), 79.7 (1-C), 65.9 (12-C), 48.8 (9-C), 31.9 (10-C), 29.6, 26.5, 29.4, 29.3, 28.6, 25.9, 22.7, 18.8 ( $\Sigma$  13-C, 14-C, 15-C, 16-C, 17-C, 18-C, 19-C, 20-C), 14.2 (21-C) ppm.

#### 6.3.5.2 Synthese von *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-L-Valindecylester **5**

Gemäß **AAV3** werden 2.0 g (13.7 mmol, 1 Äq) *p*-Ethinylbenzoesäure **16**, 4.1 g (13.7 mmol, 1 Äq) L-Valindecylesterammoniumchlorid **45**, sowie 2.4 g (15.1 mmol, 1.1 Äq) CDI in einer Mischung aus 60 mL trockenem THF und 150 mL trockenem DCM zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EE = 10:1) und anschließender Kristallisation aus Hexan werden 4.7 g (12.2 mmol, Y = 89%) *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-L-Valindecylester **5** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. (AK-251)

Das Enantiomer *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-D-Valindecylester **ent-5** wird auf äquivalente Weise durch Verwendung von D-Valindecylesterammoniumchlorid **ent-45** dargestellt. (AK-283)



**R<sub>F</sub>**: 0.5 (PE/EE = 1:1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz 300 K)  $\delta$  = 7.77 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.56 (d, 4-H<sub>2</sub>), 6.64 (d, 8-H), 4.76 (dd, 9-H), 4.16 (m, 13-H<sub>2</sub>), 3.20 (s, 1-H), 2.29 (m, 10-H), 1.65 (m, 14-H<sub>2</sub>), 1.39-1.21 (m,  $\Sigma$  14 H, 15-H<sub>2</sub>, 16-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>), 1.01 (d, 11-H<sub>3</sub>), 0.99 (d, 11'-H<sub>3</sub>), 0.88 (t, 22-H<sub>3</sub>) ppm.

<sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 8.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>9,10</sub> = 4.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 6.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11'</sub> = 6.9 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  = 172.2 (12-C), 166.4 (7-C), 134.2 (3-C), 132.3 (4-C), 127.0 (5-C), 125.6 (6-C), 82.7 (2-C), 79.6 (1-C), 65.7 (13-C), 57.5 (9-C), 31.9 (20-C), 31.7 (10-C),  $\Sigma$  29.49, 29.47, 29.3 (17-C, 18-C, 19-C), 29.2 (16-C), 28.6 (14-C), 25.9 (15-C), 22.6 (21-C),  $\Sigma$  19.0, 17.9 (11-C, 11'-C), 14.1 (22-C) ppm.

**T<sub>M</sub>**: 52°C.

**IR** (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3366, 3289, 2926, 2856, 2111, 1733, 1642, 1530, 1498, 1194 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** m/z (%): 385 (14.4, [M]<sup>+</sup>), 371 (12, [C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 343 (5.6 [C<sub>21</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 200 (100, [C<sub>13</sub>H<sub>14</sub>NO]<sup>+</sup>), 129 (100, [C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>), 101 (60, [C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>).

**ESI-HRMS** (C<sub>24</sub>H<sub>35</sub>NO<sub>3</sub>) EE

negative mode

positive mode

berechnet: m/z = 384.2533 [M-H]<sup>-</sup>    berechnet: m/z = 408.2509 [M+Na]<sup>+</sup>

gemessen: m/z = 384.2568 [M-H]<sup>-</sup>    gemessen: m/z = 408.2473 [M+Na]<sup>+</sup>

**ORD** (c = 1.0 CHCl<sub>3</sub>):     $[\alpha]_{589}^{20} = +41.67$ ;     $[\alpha]_{578}^{20} = +45.00$ ;     $[\alpha]_{546}^{20} = +52.16$ ;  
    $[\alpha]_{436}^{20} = +96.57$ ;     $[\alpha]_{365}^{20} = +170.00$

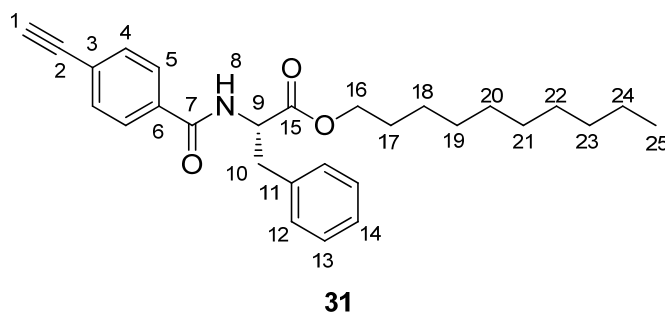
<b>EA</b> (C <sub>24</sub> H <sub>35</sub> NO <sub>3</sub> )	berechnet	C: 74.77	H: 9.15	N: 3.63
	gefunden	C: 74.55	H: 9.14	N: 3.64

#### 6.3.5.3    Synthese von *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-L-Phenylalanindecylester **31**

Gemäß **AAV3** werden 3.4 g (23.4 mmol, 1 Äq) *p*-Ethynylbenzoesäure **16**, 8.0 g (23.4 mmol, 1 Äq) L-Phenylalanindecylesterammoniumchlorid **46**, sowie 4.1 g (25.5 mmol, 1.1 Äq) CDI in einer Mischung aus 144 mL trockenem THF und 216 mL trockenem DCM zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EE = 15:1 zu PE/EE = 5:1) und anschließender Kristallisation aus

Hexan werden 8.8 g (20.3 mmol, Y = 87%) *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-*L*-Phenylalanindecylester **31** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. (AK-343)

Das Enantiomer *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-*D*-Phenylalanindecylester **ent-31** wird auf äquivalente Weise durch Verwendung von *D*-Phenylalanindecylesterammoniumchlorid **ent-45** dargestellt. (AK-OCF2)



**R<sub>F</sub>**: 0.15 (PE/EE = 15:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz; 300 K) δ = 7.70 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.55 (d, 4-H<sub>2</sub>), 7.34 – 7.13 (m, Σ 12-H<sub>2</sub>, 13-H<sub>2</sub>, 14-H), 6.62 (d, 8-H), 5.08 (m, 9-H), 4.22 - 4.11 (m, 16-H<sub>2</sub>), 3.33 – 3.23 (m, Σ 10a-H, 10b-H), 3.22 (s, 1-H), 1.69 – 1.61 (m, 17-H<sub>2</sub>), 1.38 – 1.23 (m, Σ 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>, 22-H<sub>2</sub>, 23-H<sub>2</sub>, 24-H<sub>2</sub>), 0.88 (t, 25-H<sub>3</sub>) ppm.

<sup>3</sup>J<sub>4,5</sub> = 8.5 Hz, <sup>3</sup>J<sub>8,9</sub> = 7.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>24,25</sub> = 6.7 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ = 171.7 (15-C), 166.1 (7-C), 136.0 (3-C), 134.1 (6-C), 132.5 (4-C), 129.5, 128.7, 127.3 (Σ 12-C, 13-C, 14-C), 127.1 (5-C), 125.8 (11-C), 82.8 (2-C), 79.8 (1-C), 66.0 (16-C), 53.8 (9-C), 38.8 (10-C), 32.0, 29.7, 29.6, 29.3, 28.6, 26.0, 22.8 (Σ C-17, C-18, C-19, C-20, C-21, C-22, C-23, C-24), 14.2 (25-C) ppm.

**T<sub>M</sub>**: 86°C.

**IR** (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3261, 2918, 2851, 1927, 1745, 1647, 1538, 1499, 1183 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** m/z (%): 433 (3.2,  $[M]^+$ ), 293 (4.0,  $[C_{18}H_{15}NO_3]^+$ ), 288 (16.21,  $[C_{19}H_{29}O_2]^+$ ), 148 (57.4,  $[C_9H_{10}NO]^+$ ), 129 (100,  $[C_9H_5O]^+$ ).

**EI-HRMS** ( $C_{24}H_{35}NO_3$ )                      berechnet:    m/z = 433.2617  $[M]^+$   
    gemessen:    m/z = 433.25928  $[M]^+$

**ORD** (c = 1.0,  $CHCl_3$ ):     $[\alpha]_{589}^{20} = +81.9$      $[\alpha]_{578}^{20} = +83.5$      $[\alpha]_{556}^{20} = +99.0$   
     $[\alpha]_{436}^{20} = +193.6$      $[\alpha]_{365}^{20} = +346.6$

**EA** ( $C_{24}H_{35}NO_3$ )                      berechnet:    C: 77.56    H: 8.14    N: 3.23  
    gefunden:    C: 77.22    H: 8.19    N: 3.10

#### 6.3.5.3.1 Synthese von *N*-((*p*-Ethynyl-*D*)-benzoyl)-*L*-Phenylalanindecylester **31-d<sub>1</sub>**

##### 6.3.5.3.1.1 Variante A

Gemäß **AAV3** werden 1.5 g (10.2 mmol, 1 Äq) *p*-(Ethynyl-*D*)Deuterobenzoessäure **16-d<sub>2</sub>**, 3.5 g (10.2 mmol, 1 Äq) *L*-Phenylalanindecylesterammoniumchlorid **46**, sowie 1.8 g (11.1 mmol, 1.1 Äq) CDI in einer Mischung aus 60 mL trockenem THF und 90 mL trockenem DCM zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EE = 15:1 zu PE/EE = 5:1) und anschließender Kristallisation aus Hexan werden 3.7 g (8.6 mmol, Y = 84%) *N*-((*p*-Ethynyl-*D*)-benzoyl)-*L*-Phenylalanindecylester **31-d<sub>1</sub>** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. Der Deuterierungsgrad wird  $^1H$ -NMR-spektroskopisch zu 39% bestimmt (AK-430)

##### 6.3.5.3.1.2 Variante B

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[234]</sup> werden in einem 25 mL Schlenkkolben 170 mg (0.5 mmol, 1 Äq) *L*-Phenylalanindecylesterammoniumchlorid **46** unter

---

Ar-Atmosphäre in 5 mL trockenem DCM gelöst und nacheinander mit 85 mg (0.6 mmol, 1.1 Äq) *p*-(Ethinyl-D)Deuterobenzoessäure **16-d<sub>2</sub>**, sowie 80 µL (60 mg, 0.6 mmol, 1.1 Äq) Triethylamin versetzt. Es werden 110 mg (0.57 mmol, 1.1 Äq) EDC·HCl hinzugegeben und für 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird mit 20 mL Deuteriumoxid, 20 mL einer gesättigten Lösung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Deuteriumoxid, sowie 20 mL einer gesättigten Lösung von NaCl in Deuteriumoxid gewaschen. Die organische Phase wird über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Es werden 84 mg (0.2 mmol, Y = 37 %) *N*-((*p*-Ethinyl-D)-benzoyl)-L-Phenylalanindecylester **31-d<sub>1</sub>** als Rohprodukt erhalten, dessen Deuterierungsgrad massenspektrometrisch zu 43% bestimmt wird. (AK-NK-11)

#### 6.3.5.3.1.3 Variante C

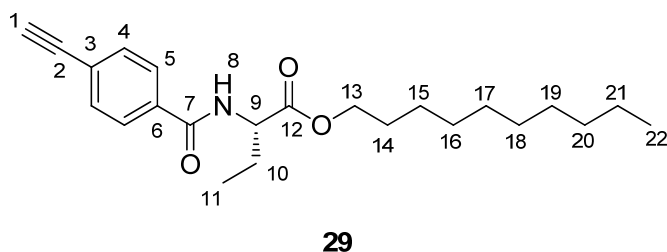
In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[235]</sup> werden in einem 100 mL Rundkolben 300 mg (2.0 mmol, 1 Äq) *p*-(Ethinyl-D)Deuterobenzoessäure **16-d<sub>2</sub>** in 10 mL DMF gelöst. Parallel werden 4.0 g (12.0 mmol, 6 Äq) L-Phenylalanindecylester-ammoniumchlorid **46** in 50 mL DCM gelöst und diese Lösung mit 50 mL einer gesättigten wässrigen Lösung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> gewaschen. Die organische Phase wird am Rotationsverdampfer zur Trockne eingengt und das verbleibende Öl in 30 mL DCM gelöst. Die beiden Lösungen werden vereinigt und mit 500 mg (4.0 mmol, 2 Äq) HOBt, sowie 1.2 g (6.0 mmol, 3 Äq) DCC versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Der entstandene Harnstoff wird abfiltriert und das Filtrat dreimal mit je 15 mL einer 1 M Lösung von Deuteriumchlorid in Deuteriumoxid, einmal mit 15 mL einer gesättigten Lösung von NaCl in Deuteriumoxid, sowie drei weitere Male mit je 15 mL einer gesättigten Lösung von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> in Deuteriumoxid gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Es werden 800 mg (1.8 mmol, Y = 91 %) *N*-((*p*-Ethinyl-D)-benzoyl)-L-Phenylalanindecylester **31-d<sub>1</sub>** als Rohprodukt erhalten, dessen Deuterierungsgrad massenspektrometrisch zu 61% bestimmt wurde. (AK-NK-13)

#### 6.3.5.3.1.4 Variante D

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[236]</sup> werden 250 mg (1.7 mmol, 1 Äq) *p*-(Ethinyl-D)Deuterobenzoessäure **16-d<sub>2</sub>**, sowie 273 mg (1.7 mmol, 1 Äq) CDI in einen Kugelmahlbecher überführt und für 5 Minuten in einer Kugelmühle vermengt. Anschließend werden 511 mg (1.5 mmol, 0.9 Äq) L-Phenylalanindecylesterammoniumchlorid **46** zum Reaktionsgemisch gegeben und weitere 30 Minuten in der Kugelmühle vermengt. Die entstandene Schmelze wird in trockenem DCM gelöst und zweimal mit 25 mL Deuteriumoxid gewaschen. Die organische Phase wird über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer vollständig entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EE = 15:1 zu 5:1) werden 472 mg (1.1 mmol, Y = 67%) *N*-((*p*-Ethinyl-D)-benzoyl)-L-Phenylalanindecylester **31-d<sub>1</sub>** als farbloser Festkörper erhalten, dessen Deuterierungsgrad massenspektrometrisch zu 61% bestimmt wird. (AK-NK-10)

#### 6.3.5.4 Synthese von *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-L-2-Aminobutansäuredecylester **29**

Gemäß AAV3 werden 3.0 g (20.5 mmol, 1 Äq) *p*-Ethinylbenzoessäure **16**, 8.5 g (20.5 mmol, 1 Äq) L-Butansäuredecylester-2-ammoniumtosylat **47**, sowie 3.6 g (22.3 mmol, 1.1 Äq) CDI in einer Mischung aus 126 mL trockenem THF und 190 mL trockenem DCM zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EE = 9:1) und anschließender Kristallisation aus Hexan werden 7.6 g (18.0 mmol, Y = 88%) *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-L-2-Aminobuttersäuredecylester **29** als farbloser kristalliner Feststoff erhalten. (AK-492)





\_\_\_\_\_

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz; 300 K) δ = 7.75 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.54 (d, 4-H<sub>2</sub>), 6.74 (d, 8-H), 4.76 (m, 9-H), 4.17 (m, 13-H<sub>2</sub>), 3.19 (s, 1-H), 2.02 (m, 10a-H), 1.84 (m, 10b-H), 1.65 (m, 14-H<sub>2</sub>), 1.39 – 1.20 (m, Σ 15-H<sub>2</sub>, 16-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>), 0.96 (t, 11-H<sub>3</sub>), 0.87 (t, 22-H<sub>3</sub>) ppm.

$${}^3J_{4,5} = 8.6 \text{ Hz}, {}^3J_{8,9} = 7.6 \text{ Hz}, {}^3J_{11,10} = 7.5 \text{ Hz}, {}^3J_{21,22} = 6.9 \text{ Hz}.$$

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ = 172.7 (12-C), 166.2 (7-C), 134.2 (3-C), 132.4 (4-C), 127.1 (5-C), 125.7 (6-C), 82.8 (2-C), 79.6 (1-C), 65.8 (13-C), 53.9 (9-C), 32.0 (10-C), 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 28.7, 26.0, 25.9, 22.8 (Σ 14-C, 15-C, 16-C, 17-C, 18-C, 19-C, 20-C, 21-C), 14.2 (22-C), 9.5 (C-11) ppm.

$T_M$ : 85°C.

IR (KBr)  $\tilde{\nu}$  = 3245, 2923, 2852, 1912, 1736, 1605, 1519, 1464, 1179 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** m/z (%): 371 (13.3 [M]<sup>+</sup>), 186 (94.1 [C<sub>12</sub>H<sub>12</sub>NO]<sup>+</sup>), 129 (100, [C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>).

**EI-HRMS** (C<sub>23</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>3</sub>) berechnet: m/z = 371.2460 [M]<sup>+</sup>

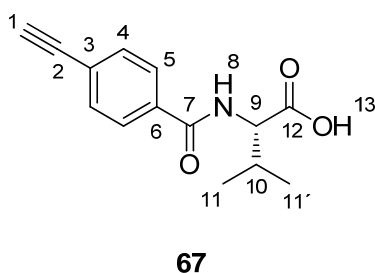
gemessen:  $m/z = 371.2467 [M]^+$

**ORD (c = 1.0, CHCl<sub>3</sub>):**  $[\alpha]_{589}^{20} = +38.6$   $[\alpha]_{578}^{20} = +40.7$   $[\alpha]_{556}^{20} = +46.9$   
 $[\alpha]_{436}^{20} = +86.4$   $[\alpha]_{365}^{20} = +152.4$

EA (C <sub>23</sub> H <sub>3</sub> NO <sub>3</sub> )	berechnet:	C: 74.36	H: 8.95	N: 3.77
	gefunden:	C: 74.12	H: 8.79	N: 3.70

#### 6.3.5.5 Synthese von *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-L-Valin **67**

Nach **AAV4** werden 963 mg (8.2 mmol, 1 Äq) L-Valin **26** mit 2.0 g (8.2 mmol, 1 Äq) *p*-Ethynylbenzoyloxysuccinimid **53** und 1.3 mL (956 mg, 9.4 mmol, 1.15 Äq) Triethylamin in einer Mischung von 8.2 mL Ethanol, 4.9 mL DCM, sowie 3.3 mL Wasser zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EE = 3:1 + 0.5% AcOH (v/v/v)) werden 1.9 g (7.7 mmol, Y = 94%) *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-L-Valin **67** als farbloser öliger Schaum erhalten. (AK-388)



**R<sub>F</sub>**: 0.23 (PE/EE = 3:1 + 0.5% AcOH (v/v/v))

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  = 7.76 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.56 (d, 4-H<sub>2</sub>), 6.82 (bs, 13-H), 6.69 (bd, 8-H), 4.79 (dd, 9-H), 3.22 (s, 1-H), 2.35 (m, 10-H), 1.04 (pt,  $\Sigma$  11-H<sub>3</sub>, 11'-H<sub>3</sub>) ppm.

$^3J_{4,5}$  = 8.5 Hz,  $^3J_{8,9}$  = 8.5 Hz,  $^3J_{9,10}$  = 4.8 Hz,  $^3J_{10,11}$  =  $^3J_{10,11'}$  = 6.9 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  = 175.8 (12-C), 167.3 (7-C), 133.9 (3-C), 132.5 (4-C), 127.3 (5-C), 126.0 (6-C), 82.8 (2-C), 79.9 (1-C), 57.8 (9-C), 31.4 (9-C), 19.1 (11'-C), 18.0 (11-C) ppm.

**IR** (Film)  $\tilde{\nu}$  = 3301, 3019, 2970, 2593, 1724, 1654, 1530, 1217 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** m/z (%): 245 (2.5 [M]<sup>+</sup>), 202 (9.1, [M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>), 129 (100 [C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>).

**EI-HRMS** (C<sub>14</sub>H<sub>15</sub>NO<sub>3</sub>)

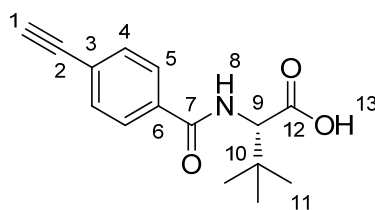
berechnet: m/z = 245.1052 [M]<sup>+</sup>

gemessen: m/z = 245.10558 [M]<sup>+</sup>

**ORD (c = 0.7, CHCl<sub>3</sub>):**  $[\alpha]_{589}^{20} = +46.3$   $[\alpha]_{578}^{20} = +48.5$   $[\alpha]_{556}^{20} = +55.8$   
 $[\alpha]_{436}^{20} = +98.1$   $[\alpha]_{365}^{20} = +91.9$

#### 6.3.5.6 Synthese von *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-L-*t*-Leucin **54**

Nach **AAV4** werden 1.1 g (8.2 mmol, 1Äq) L-*t*-Leucin **27** mit 2.0 g (8.2 mmol, 1 Äq) *p*-Ethinylbenzoyloxysuccinimid **53** und 1.3 mL (956 mg, 9.4 mmol, 1.15 Äq) Triethylamin in einer Mischung von 8.2 mL Ethanol, 4.9 mL DCM, sowie 3.3 mL Wasser zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EE = 3:1 + 0.5% AcOH (v/v/v)) werden 1.7 g (6.5 mmol, Y = 79%) *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-L-*t*-Leucin **67** als farbloser öliger Schaum erhalten. (AK-387)



**54**

**R<sub>F</sub>:** 0.25 (PE/EE = 3:1 + 0.5% AcOH (v/v/v))

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz, 300 K)  $\delta$  = 10.24 (bs, 13-H), 7.75 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.55 (d, 4-H<sub>2</sub>), 6.72 (bd, 8-H), 4.71 (d, 9-H), 3.21 (s, 1-H), 1.09 (s, 11-H<sub>9</sub>) ppm.

$^3J_{4,5} = 8.5$  Hz,  $^3J_{8,9} = 9.2$  Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K)  $\delta$  = 175.2 (12-C), 167.1 (7-C), 134.0 (3-C), 132.5 (4-C), 127.2 (5-C), 125.9 (6-C), 82.7 (2-C), 79.9 (1-C), 60.6 (9-C), 35.1 (9-C), 26.8 (11-C) ppm.

**IR** (Film)  $\tilde{\nu}$  = 3302, 3020, 2940, 2580, 1797, 1655, 1530, 1219 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** m/z (%): 203 (25.8 [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 129 (100 [C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>), 101 (48.3 [C<sub>8</sub>H<sub>5</sub>]<sup>+</sup>)

**EI-HRMS** (C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NO<sub>3</sub>) berechnet: m/z = 259.1208 [M]<sup>+</sup>  
 gemessen: m/z = 259.1236 [M]<sup>+</sup>

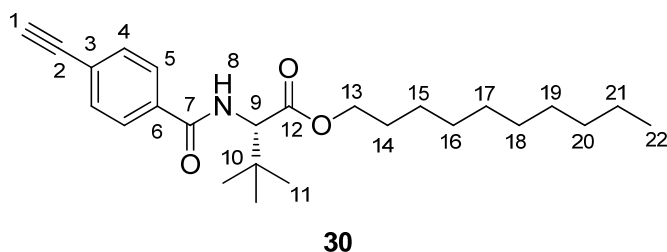
(Fragmentation C<sub>11</sub>H<sub>9</sub>NO<sub>3</sub>) berechnet: m/z = 203.0582 [M]<sup>+</sup>  
 gemessen: m/z = 203.0576 [M]<sup>+</sup>

**ESI-HRMS** (C<sub>15</sub>H<sub>17</sub>NNaO<sub>3</sub>) berechnet: m/z = 282.4 [M+Na]<sup>+</sup>  
 gemessen: m/z = 282.1 [M+Na]<sup>+</sup>

**ORD (c = 0.6, CHCl<sub>3</sub>):**  $[\alpha]_{589}^{20} = +50.0$   $[\alpha]_{578}^{20} = +52.4$   $[\alpha]_{556}^{20} = +60.8$   
 $[\alpha]_{436}^{20} = +110.9$   $[\alpha]_{365}^{20} = +95.2$

#### 6.3.5.6.1 Synthese von *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-L-*t*-Leucindecylester **30**

In einem 100 mL Einhalskolben mit aufgesetztem Wasserabscheider und Dimrothkühler werden 1.0 g (3.8 mmol, 1 Äq) *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-L-*t*-Leucin **54**, sowie 733 mg (3.8 mmol, 1 Äq) *p*-Toluolsulfonsäure-Monohydrat und 0.7 mL (600 mg, 3.8 mmol, 1 Äq) 1-Decanol in 75 mL Toluol solange zum Rückfluss erhitzt bis sich die entsprechende Menge Wasser (136 µL) abgeschieden hat. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in DCM aufgenommen. Es wird einmal mit gesättigter wässriger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Nach erneuten Entfernen des Lösemittels wird das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (PE/EE = 15:1) aufgereinigt. Auf diesem Wege werden 1.3 g (3.2 mmol, Y = 85%) *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-L-*t*-Leucindecylester **30** als farbloses Öl erhalten. (AK-396)



**R<sub>F</sub>**: 0.15 (PE/EE = 15:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  = 7.75 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.55 (d, 4-H<sub>2</sub>), 6.64 (bd, 8-H), 4.67 (d, 9-H), 4.41 (m, 13-H<sub>2</sub>), 3.19 (s, 1-H), 1.69 (m, 14-H<sub>2</sub>), 1.45 – 1.16 ( $\Sigma$  15-H<sub>2</sub>, 16-H<sub>2</sub>, 17-H<sub>2</sub>, 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>), 1.05 (s, 11-H<sub>9</sub>), 0.87 (t, 22-H<sub>3</sub>) ppm.

$^3J_{4,5}$  = 8.6 Hz,  $^3J_{8,9}$  = 9.3 Hz,  $^3J_{21,22}$  = 6.5 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, , 300 K)  $\delta$  = 171.9 (12-C), 166.4 (7-C), 134.4 (3-C), 132.5 (4-C), 127.2 (5-C), 125.8 (6-C), 82.9 (2-C), 79.7 (1-C), 65.6 (13-C), 60.5 (9-C), 35.4 (10-C), 32.0, 29.7, 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 28.6 ( $\Sigma$  14-C, 15-C, 16-C, 17-C, 18-C, 19-C, 20-C), 26.8 (11-C), 26.0 (21-C), 14.2 (22-C) ppm.

**IR** (Film)  $\tilde{\nu}$  = 3304, 3015, 2927, 2859, 1796, 1662, 1524, 1220 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** m/z (%): 384 (2.5 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>), 343 (59.1 [M-C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>]<sup>+</sup>), 129 (100 [C<sub>9</sub>H<sub>5</sub>O]<sup>+</sup>).

**EI-HRMS** (Fragmention C<sub>24</sub>H<sub>34</sub>NO<sub>3</sub>) berechnet: m/z = 384.2538 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

gemessen: m/z = 384.2574 [M-CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>

**ORD** (c = 0.6, CHCl<sub>3</sub>):

$[\alpha]_{889}^{20}$  = +3.7

$[\alpha]_{778}^{20}$  = +3.5

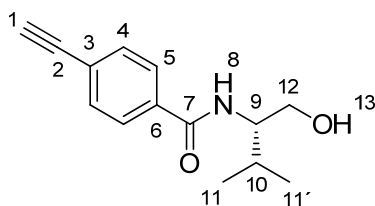
$[\alpha]_{556}^{20}$  = +3.8

$[\alpha]_{436}^{20}$  = +8.1

$[\alpha]_{665}^{20}$  = +9.8

#### 6.3.5.7 Synthese von *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-L-Valinol **34**

Nach **AAV4** werden 3.9 g (38.6 mmol, 1 Äq) L-Valinol **36** mit 9.4 g (38.6 mmol, 1 Äq) *p*-Ethynylbenzoyloxysuccinimid **53** und 6.1 mL (4.5 g, 44.4 mmol, 1.15 Äq) Triethylamin in einer Mischung von 95 mL Ethanol, 57 mL DCM, sowie 19 mL Wasser zur Reaktion gebracht. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EE = 1:1) und Kristallisation aus Hexan/EE erhält man 7.9 g (34.3 mmol, Y = 89%) *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-L-Valinol **34** als farblosen kristallinen Feststoff. (AK-483)



**34**

**R<sub>F</sub>**: 0.27 (PE/EE = 1:1).

**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  = 7.70 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.49 (d, 4-H<sub>2</sub>), 6.51 (bd, 8-H), 3.91 (m, 9-H), 3.76 (d, 12a-H), 3.76 (d, 12b-H), 3.19 (s, 1-H), 1.99 (m, 10-H), 1.00 (d, 11-H<sub>3</sub>), 0.98 (d, 11'-H<sub>3</sub>) ppm.

$^3J_{4,5}$  = 8.6 Hz,  $^3J_{8,9}$  = 8.5 Hz,  $^3J_{9,10}$  = 7.0 Hz,  $^3J_{9,12}$  = 4.2 Hz,  $^3J_{9,12'}$  = 4.8 Hz,  $^3J_{10,11}$  = 6.7 Hz,  $^3J_{4,5}$  = 6.8 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  = 167.5 (7-C), 134.5 (3-C), 132.2 (4-C), 126.9 (5-C), 125.4 (6-C), 82.7 (2-C), 79.5 (1-C), 63.5 (12-C), 57.4 (9-C), 29.2 (10-C), 19.5 (11'-C), 19.0 (11-C) ppm.

**T<sub>M</sub>**: 126°C

**IR** (Film)  $\tilde{\nu}$  = 3295, 3077, 2962, 2869, 2728, 1632, 1544, 1147 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** m/z (%): 231 (5.4 [M]<sup>+</sup>), 200 (100 [M-CH<sub>3</sub>O]<sup>+</sup>), 188 (21.6 [M-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>]<sup>+</sup>).

**EI-HRMS** (C<sub>14</sub>H<sub>17</sub>NO)

berechnet: m/z = 231.1247 [M]<sup>+</sup>

gemessen: m/z = 231.1265 [M]<sup>+</sup>

**ORD** (c = 1.1, CHCl<sub>3</sub>):

$[\alpha]_{589}^{20}$  = -41.9       $[\alpha]_{578}^{20}$  = -43.9       $[\alpha]_{556}^{20}$  = -50.1

$[\alpha]_{436}^{20}$  = -89.1       $[\alpha]_{365}^{20}$  = -147.5

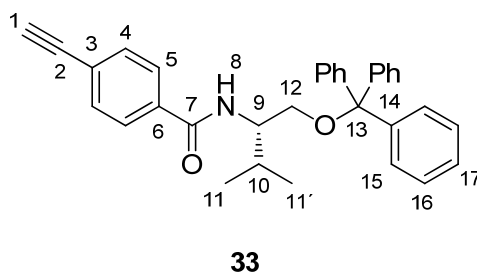
**EA** (C<sub>23</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>)

berechnet: C: 72.70      H: 7.41      N: 6.06

gefunden: C: 72.57      H: 7.42      N: 6.17

#### 6.3.5.7.1 Synthese von *N*-(*p*-Ethinyl)-L-Valinoltriphenylmethylether **33**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[237]</sup> werden in einem 500 mL Schlenkkolben 5 g (21.6 mmol, 1 Äq) *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-L-Valinol **34** unter Ar-Atmosphäre in 210 mL trockenem DCM gelöst. Der Lösung werden 6 mL (4.4 g, 43.2 mmol, 2Äq) Triethylamin und im Anschluss 9.0 g (32.4 mmol, 1.5 Äq) Tritylchlorid **65** in einer Portion zudosiert. Die Lösung wird für 8 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird vollständig am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (PE/EE = 5:1) aufgereinigt. Nach Umkristallisation aus Hexan/EE werden 7.9 g (16.7 mmol, Y = 77 %) *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-L-Valinoltriphenylmethylether **33** als farblose Nadeln erhalten. (AK-545)



$R_F$ : 0.15 (PE/EE = 5:1).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  = 7.67 (d, 5- $\text{H}_2$ ), 7.55 (d, 4- $\text{H}_2$ ), 7.41 (m, 15- $\text{H}_6$ ), 7.23 (m,  $\Sigma$  16- $\text{H}_6$ , 17- $\text{H}_3$ ), 6.62 (d, 8-H), 4.03 (m, 9-H), 3.32 (pd,  $\Sigma$  12-H, 12'-H), 3.19 (s, 1-H), 2.14 (m, 10-H), 0.95 (d, 11- $\text{H}_3$ ), 0.92 (d, 11'- $\text{H}_3$ ) ppm.

$^3J_{4,5}$  = 8.5 Hz,  $^3J_{8,9}$  = 9.2 Hz,  $^3J_{10,11}$  = 6.8 Hz,  $^3J_{10,11'}$  = 6.7 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  = 166.4 (7-C), 143.8 (14-C), 135.1 (3-C), 132.4 (4-C), 128.7 (15-C), 128.0, 127.3 ( $\Sigma$  16-C, 17-C), 126.9 (5-C), 125.3 (6-C), 86.7 (13-C), 82.9 (2-C), 79.5 (1-C), 63.2 (12-C), 55.4 (9-C), 29.9 (10-C), 19.6 (11'-C), 19.3 (11-C) ppm.

$T_M$ : 216°C.

IR (Film)  $\tilde{\nu}$  = 3287, 3056, 2935, 2883, 2871, 1772, 1648, 1630, 1541, 1153  $\text{cm}^{-1}$ .

**EI-HRMS** (Fragmentation C<sub>14</sub>H<sub>16</sub>NO<sub>2</sub>) berechnet: m/z = 230.11168

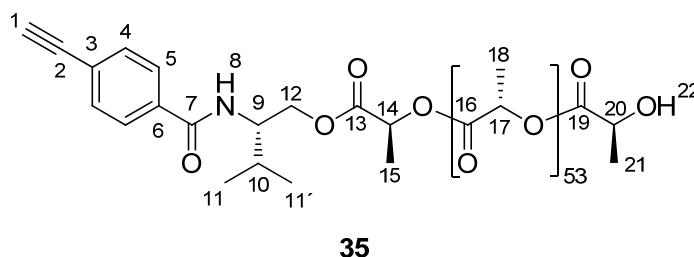
gemessen: m/z = 230.11604

**ORD (c = 0.9, CHCl<sub>3</sub>):**  $[\alpha]_{589}^{20} = +12.4$   $[\alpha]_{578}^{20} = +13.5$   $[\alpha]_{556}^{20} = +18.3$   
 $[\alpha]_{436}^{20} = +43.9$   $[\alpha]_{365}^{20} = +104.8$

**EA** (C<sub>23</sub>H<sub>3</sub>NO<sub>3</sub>) berechnet: C: 83.69 H: 6.60 N: 2.96  
gefunden: C: 83.77 H: 6.58 N: 3.23

#### 6.3.5.7.2 Synthese von *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-L-Valinopoly(L-Lactid)ester **35**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[192]</sup> werden unter Verwendung trockener Atmosphäre in einem 250 mL Schlenkkolben 15.5 g (108 mmol, 25 Äq) L-Lactid **66**, sowie 1.0 g (4.3 mmol, 1 Äq) *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-L-Valinol **34** in 155 mL trockenem DCM gelöst. Es werden 161 µL (164 mg, 1.1 mmol, 0.25 Äq) frisch destilliertes DBU via Spritze durch ein Septum in einer Portion hinzugegeben und für 30 Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Zum Stoppen der Polymerisation werden 1.3 g (10.8 mmol, 2.5 Äq) Benzoessäure hinzugegeben und für 15 weitere Minuten bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionslösung wird auf 1 L MeOH gegossen, der entstandene Niederschlag abfiltriert, im Vakuum getrocknet, in 150 mL DCM gelöst und das Polymer durch Eintropfen in 1L MeOH erneut gefällt. Die Fällung wird abermals abfiltriert und im Vakuum getrocknet. Auf diesem Weg werden 15.4 g (Y = 93%) *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-L-Valinopoly(L-Lactid)ester **35** als weißer Feststoff erhalten. Die Zahl der Wiederholungseinheiten *n* wurde <sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch zu *n* = 53 bestimmt. (AK-490)





**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K)  $\delta$  = 7.70 (d, 5-H<sub>2</sub>), 7.53 (d, 4-H<sub>2</sub>), 6.24 (bd, 8-H), 5.16 (q, 17-H<sub>53</sub>), 5.04 (q, 14-H), 4.41 (m, 12a-H), 4.35 (m, 12b-H), 4.33 (q, 20-H), 4.20 (m, 9-H), 3.19 (s, 1-H), 2.67 (bs, 22-H), 1.94 (m, 10-H), 1.57 (d, 18-H<sub>159</sub>), 1.48 (d, 21-H<sub>3</sub>), 1.44 (d, 15-H<sub>3</sub>), 1.01 (d, 11-H<sub>3</sub>), 0.99 (d, 11'-H<sub>3</sub>) ppm.

$^3J_{4,5}$  = 8.5 Hz,  $^3J_{8,9}$  = 9.2 Hz,  $^3J_{14,15}$  = 7.0 Hz,  $^3J_{17,18}$  = 7.0 Hz,  $^3J_{10,11}$  = 6.8 Hz,  $^3J_{16,17}$  = 6.8 Hz,  $^3J_{20,21}$  = 6.9 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K)  $\delta$  = 175.2 (19-C), 170.7 (13-C), 169.7 (16-C), 166.6 (7-C), 134.6 (3-C), 132.4 (4-C), 127.1 (5-C), 125.5 (6-C), 82.8 (2-C), 79.6 (1-C), 69.7 (14-C), 69.1 (17-C), 66.8 (20-C), 65.4 (12-C), 54.5 (9-C), 29.7 (10-C), 20.6 (21-C), 19.5 (11-C), 19.1 (11'-C), 16.8 (18-C), 16.7 (15-C) ppm.

**T<sub>M</sub>**: 156°C.

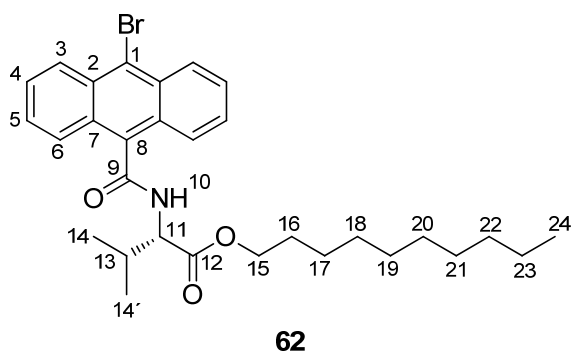
**IR** (Film)  $\tilde{\nu}$  = 3000, 2950, 1760, 1651, 1538, 1458, 1186 cm<sup>-1</sup>.

**ORD** (**c** = 1.1, CHCl<sub>3</sub>):  $[\alpha]_{589}^{20}$  = -139.4     $[\alpha]_{578}^{20}$  = -145.3     $[\alpha]_{556}^{20}$  = -163.7  
 $[\alpha]_{436}^{20}$  = -265.5     $[\alpha]_{365}^{20}$  = -385.2

#### 6.3.5.8    Synthese von *N*-(9-Bromo-anthracenyl-10-carbonsäure)-L-Valindecylester **62**

In einem 25 mL Rundkolben mit aufgesetztem Dimrothkühler werden 2.0 g (6.7 mmol, 1 Äq) 10-Bromoanthracenyl-9-carbonsäure **59** in 10 mL Thionylchlorid für drei Stunden zum Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur wird unverbrauchtes Thionylchlorid vorsichtig im Vakuum in eine, mit flüssigem Stickstoff gekühlte Kühlfalle kondensiert. Der Rückstand wird in 10 mL trockenem THF aufgenommen, auf 0°C abgekühlt und mit 2.5 mL (1.8 g, 17.6 mmol, 2.6 Äq) Triethylamin versetzt. Parallel wird eine Lösung von 2.0 g (7 mmol, 1.05 Äq) L-Valindecylesterammoniumchlorid **45** in 25 mL DCM mit 25 mL gesättigter wässriger NaHCO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und die organische Phase im Anschluss über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das

zurückbleibende Öl in 10 mL trockenem THF aufgenommen. Diese Lösung wird der Lösung des Säurechlorids langsam zugetropft. Nach vollendeter Zugabe wird noch eine Stunde bei 0°C gerührt und im Anschluss für acht weitere Stunden bei Raumtemperatur. Das Lösemittel wird vollständig am Rotationsverdampfer entfernt und der ölige Rückstand in 25 mL DCM aufgenommen. Die Lösung wird zweimal mit je 10 mL Wasser und einmal mit Brine gewaschen. Im Anschluss wird die organische Phase über MgSO<sub>4</sub> getrocknet und das Lösemittel am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/E = 4:1) werden 3.2 g (5.9 mmol, Y = 88%) *N*-(9-Bromo-anthracenyl-10-carbonsäure)-*L*-Valindecylester **62** als rotes Öl erhalten. (AK-553)



R<sub>F</sub>: 0.25 (PE/E = 1:1).

<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ = 8.56 (d, 6-H<sub>2</sub>), 8.14 (m, 3-H<sub>2</sub>), 7.60 (m, 4-H<sub>2</sub>), 7.55 (m, 5-H<sub>2</sub>), 6.51 (bd, 10-H), 5.03 (dd, 11-H), 4.24 (m, 15-H<sub>2</sub>), 2.43 (m, 13-H), 1.72 (m, 16-H<sub>2</sub>), 1.39 (m, 17-H<sub>2</sub>), 1.36 – 1.20 (m, Σ 18-H<sub>2</sub>, 19-H<sub>2</sub>, 20-H<sub>2</sub>, 21-H<sub>2</sub>, 22-H<sub>2</sub>, 23-H<sub>2</sub>), 1.16 (d, 14-H<sub>3</sub>), 0.97 (d, 14'-H<sub>3</sub>), 0.89 (t, 24-H<sub>3</sub>) ppm.

<sup>3</sup>J<sub>5,6</sub> = 8.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11</sub> = 8.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>11,13</sub> = 4.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>13,14</sub> = 6.9 Hz, <sup>3</sup>J<sub>13,14'</sub> = 6.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>23,24</sub> = 6.9 Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ = 171.7 (12-C), 169.2 (9-C), 132.2 (1-C), 130.2 (2-C), 128.8 (7-C), 128.2 (C-6), 127.4 (4-C), 127.1 (5-C), 125.7 (3-C), 124.9 (8-C), 65.9 (15-C), 58.1 (11-C), 32.0 (16-C), 31.0 (13-C), 29.6, 29.6, 29.4, 29.3, 28.7, 26.0, 22.8 (Σ 17-C, 18-C, 19-C, 20-C, 21-C, 22-C, 23-C), 19.5 (14-C), 17.9 (14'-C), 14.2 (24-C) ppm.





<sup>1</sup>H-NMR (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ = 8.47 (m, 11-H<sub>2</sub>), 8.12 (bs, 8-H<sub>2</sub>), 7.53 (m, Σ 9-H<sub>2</sub>, 10-H<sub>2</sub>), 6.51 (bd, 15-H), 5.06 (dd, 16-H), 4.24 (m, 20-H<sub>2</sub>), 2.66 (bs, 1-H), 2.44 (m, 17-H), 1.83 (s, 2-H<sub>6</sub>), 2.97 (21-H<sub>2</sub>), 1.48 – 1.20 (m, Σ 22-H<sub>2</sub>, 23-H<sub>2</sub>, 24-H<sub>2</sub>, 25-H<sub>2</sub>, 26-H<sub>2</sub>, 27-H<sub>2</sub>, 28-H<sub>2</sub>), 1.27 (d, 18-H<sub>3</sub>), 1.16 (d, 18'-H<sub>3</sub>), 0.89 (t, 29-H<sub>3</sub>) ppm.

$${}^3J_{15,16} = 8.8 \text{ Hz}, {}^3J_{16,17} = 8.6 \text{ Hz}, {}^3J_{10,11} = 4.6 \text{ Hz}, {}^3J_{17,18} = 6.8 \text{ Hz}, {}^3J_{17,18'} = 6.9 \text{ Hz},$$

$${}^3J_{28,29} = 6.8 \text{ Hz}.$$

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K) δ = 171.8 (19-C), 169.4 (14-C), 132.3 (6-C), 132.0 (7-C), 127.7 (12-C), 127.1 (11-C), 127.0 (10-C), 126.7 (9-C), 125.6 (8-C), 119.1 (13-C), 106.5 (4-C), 78.6 (5-C), 66.3 (3-C), 65.9 (20-C), 58.0 (16-C), 32.0 (21 C), 31.9 (17-C), 31.1 (2-C), 29.7, 29.6, 29.4, 29.3, 28.8, 26.0, 22.8 (Σ 22-C, 23-C, 24-C, 25-C, 26-C, 27-C, 28-C), 19.5 (18-C), 18.0 (18'-C), 14.2 (29-C) ppm.

IR (Film)  $\tilde{\nu}$  = 3599, 3421, 3019, 2927, 2858, 2402, 1732, 1658, 1512, 1457, 1215, 766  $\text{cm}^{-1}$ .

**ESI-MS**  $m/z$  (%): 543 (100  $[M]^+$ ), 485 (6.6  $[M-C_3H_6O]^+$ ), 287 (45.8  $[C_{20}H_{15}O_2]^+$ ), 229 (14.1  $[C_{17}H_9O]^+$ ).

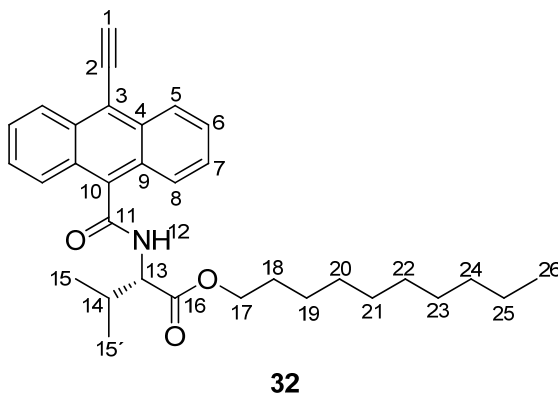
berechnet:  $m/z = 543.3348 [M]^+$

gemessen:  $m/z = 543.3369 [M]^+$

ORD ( $c = 1.3$ ,  $\text{CHCl}_3$ ):  $[\alpha]_{589}^{20} = -21.9$   $[\alpha]_{578}^{20} = -22.7$   $[\alpha]_{556}^{20} = -24.9$   
 $[\alpha]_{436}^{20} = -27.0$   $[\alpha]_{365}^{20} = -24.4$

#### 6.3.5.8.2 Synthese von *N*-(9-(Ethinyl)-anthracenyl-10-carbonsäure)-L-Valindecylester **32**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[194]</sup> werden unter Ar-Atmosphäre in einem 250 mL Zweihalskolben mit aufgesetztem Dimrothkühler 2.3 g (4.3 mmol, 1 Äq) *N*-(9-(1,2-Dimethylbut-4-in-1-ol-4-yl)-anthracenyl-10-carbonsäure)-L-Valindecylester **64** in 170 mL Toluol gelöst. Die Lösung wird mit 910 mg (4.3 mmol, 1 Äq)  $\text{K}_3\text{PO}_4$  und 240 mg (4.2 mmol, 1 Äq) KOH versetzt und in ein auf 140°C vorgeheiztes Ölbad eingebracht. Die Lösung wird für 30 Minuten zum Rückfluss erhitzt. Es wird auf Raumtemperatur abgekühlt und unter mehrmaligem Nachspülen mit Toluol über Celite filtriert. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand säulenchromatographisch an Kieselgel (PE/E 9:1) aufgereinigt. Auf diesem Wege werden 1.6 g (3.4 mmol,  $Y = 79\%$ ) *N*-(9-(Ethinyl)-anthracenyl-10-carbonsäure)-L-Valindecylester **32** als schwarzes Öl erhalten.



$R_F$ : 0.55 (PE/EE = 4:1).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta = 8.62$  (m, 8- $\text{H}_2$ ), 8.16 (m, 5- $\text{H}_2$ ), 7.60 (m, 7- $\text{H}_2$ ), 7.57 (m, 6- $\text{H}_2$ ), 6.52 (d, 12-H), 5.06 (dd, 13-H), 4.25 (m, 17- $\text{H}_2$ ), 4.04 (s, 1-H), 2.45 (m, 14-H), 1.73 (m, 18- $\text{H}_2$ ), 1.55 (m, 19- $\text{H}_2$ ), 1.44 – 1.21 (m,  $\Sigma$  20- $\text{H}_2$ , 21- $\text{H}_2$ , 22- $\text{H}_2$ , 23- $\text{H}_2$ , 24- $\text{H}_2$ , 25- $\text{H}_2$ ), 1.17 (d, 15- $\text{H}_3$ ), 0.98 (d, 15'- $\text{H}_3$ ), 0.89 (t, 26- $\text{H}_3$ ) ppm.  $^3J_{12,13} = 8.8$  Hz,  $^3J_{13,14} = 4.7$  Hz,  $^3J_{14,15} = 6.9$  Hz,  $^3J_{14,15'} = 6.9$  Hz,  $^3J_{25,26} = 7.1$  Hz.

<sup>13</sup>C-NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>, 300 K) δ = 171.8 (16-C), 169.3 (11-C), 133.0 (3-C), 132.7 (4-C), 127.7 (9-C), 127.1 (Σ 4-C, 8-C), 127.0 (Σ 6-C, 7-C), 125.7 (5-C), 118.4 (10-C), 89.4 (2-C), 80.1 (1-C), 65.9 (17-C), 58.0 (13-C), 32.0 (18-C), 31.1 (14-C), 29.6, 29.5, 29.4, 29.3, 28.8, 26.0, 22.8 (Σ 19-C, 20-C, 21-C, 22-C, 23-C, 24-C, 25-C), 19.5 (15-C), 17.9 (15'-C), 14.2 (26-C) ppm.

IR (Film)  $\tilde{\nu}$  = 3019, 2928, 2856, 2401, 1732, 1661, 1507, 1466, 1215, 757 cm<sup>-1</sup>.

**EI-MS** m/z (%): 485 (100 [M]<sup>+</sup>), 229 (87.5 [C<sub>17</sub>H<sub>9</sub>O]<sup>+</sup>).

<b>EI-HRMS</b>	<b>(C<sub>32</sub>H<sub>39</sub>NO<sub>3</sub>)</b>	berechnet:	m/z = 485.2930 [M] <sup>+</sup>
		gemessen:	m/z = 485.2932 [M] <sup>+</sup>

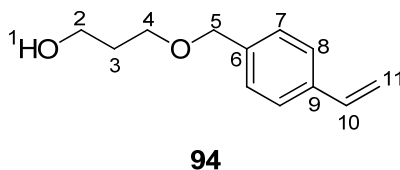
**ORD:** Aufgrund der schwarzen Färbung konnte kein Drehwert gemessen werden.

### 6.3.6 Synthese des quervernetzbaaren Monomers 37

#### 6.3.6.1 Synthese von 3-((*p*-Vinylbenzyl)-oxy)propan-1-ol **94**

In einem 250 mL Schlenkkolben werden 28.5 mL (29.9 g, 395 mmol, 10 Äq) trockenes Propan-1,3-diol **68** in 78 mL trockenem DMF gelöst und portionsweise mit 1.6 g (60% in Mineralöl, 39.5 mmol, 1 Äq) NaH versetzt. Nach vollständiger Zugabe wird solange gerührt bis keine Gasentwicklung mehr zu beobachten ist. Anschließend werden 5.5 mL (6 g, 39.5 mmol, 1 Äq) *p*-Vinylbenzylchlorid **71** zugetropft und für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und der Rückstand in einer zweiphasigen Mischung aus 100 mL Ether und 100 mL Wasser gelöst. Nach Phasentrennung wird die wässrige Phase zweimalig mit je 50 mL Ether extrahiert und die vereinigten organischen Extrakte über MgSO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt. Nach säulenchromatographischer Aufreinigung an Kieselgel (PE/EE = 3:2) werden 5.8 g

(30.1 mmol, Y = 92%) 3-((*p*-Vinylbenzyl)-oxy)propan-1-ol **94** als farbloses Öl erhalten. Die analytischen Daten entsprechen den Literaturangaben.<sup>[238]</sup> (AK-449)



**R<sub>F</sub>**: 0.35 (PE/EE = 1:1).

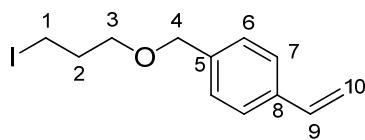
**<sup>1</sup>H-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 500 MHz, 300 K) δ = 7.39 (d, 8-H<sub>2</sub>), 7.28 (d, 7-H<sub>2</sub>), 6.71 (dd, 10-H), 5.74 (dd, 11t-H), 5.24 (dd, 11c-H), 4.51 (s, 5-H<sub>2</sub>), 3.78 (t, 2-H<sub>2</sub>), 3.65 (t, 4-H<sub>2</sub>), 2.14 (bs, 1-H), 1.86 (p, 3-H<sub>2</sub>) ppm.

<sup>3</sup>J<sub>2,3</sub> = 5.7 Hz, <sup>3</sup>J<sub>3,4</sub> = 5.8 Hz, <sup>3</sup>J<sub>7,8</sub> = 8.2 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11t</sub> = 17.6 Hz, <sup>3</sup>J<sub>10,11c</sub> = 10.8 Hz, <sup>2</sup>J<sub>11t,11c</sub> = 0.9 Hz.

**<sup>13</sup>C-NMR** (CDCl<sub>3</sub>, 125 MHz, 300 K) δ = 137.8 (6-C), 137.3 (9-C), 136.6 (10-C), 128.0 (7-C), 126.4 (8-C), 114.0 (11-C), 73.1 (5-C), 69.4 (4-C), 61.9 (2-C), 32.3 (3-C) ppm.

#### 6.3.6.2 Synthese von 3-((*p*-Vinylbenzyl)-oxy)-1-Iodopropan **70**

In einem 250 mL Rundkolben werden 7.7 g (40.0 mmol, 1 Äq) 3-((*p*-Vinylbenzyl)-oxy)propan-1-ol **94** in 160 mL DCM gelöst und mit 3.4 g (50 mmol, 1.25 Äq) Imidazol und 11.5 g (44 mmol, 1.1 Äq) Triphenylphosphan versetzt. Der Lösung werden 11.2 g (44 mmol, 1.1 Äq) Iod portionsweise in dem Maße zugeführt wie eine Entfärbung der Lösung eintritt. Nach vollständiger Zugabe wird für 12 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Lösung wird filtriert und das Filtrat mit 80 mL gesättigter wässriger Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>-Lösung gewaschen und die organische Phase im Anschluss über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet. Das Lösungsmittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt säulenchromatographisch an Kieselgel (PE/EE = 10:1) aufgereinigt. Auf diesem Wege werden 7.7 g (25.5 mmol, Y = 64%) 3-((*p*-Vinylbenzyl)-oxy)-1-Iodopropan **70** als farbloses Öl erhalten. (AK-450)



**70**

$R_F$ : 0.75 (PE/EE = 1:1).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  = 7.40 (d, 7- $\text{H}_2$ ), 7.29 (d, 6- $\text{H}_2$ ), 6.71 (dd, 9-H), 5.74 (dd, 10t-H), 5.24 (dd, 10c-H), 4.50 (s, 4- $\text{H}_2$ ), 3.53 (t, 3- $\text{H}_2$ ), 3.30 (t, 1- $\text{H}_2$ ), 2.09 (p, 2- $\text{H}_2$ ) ppm.

$^3J_{1,2}$  = 6.7 Hz,  $^3J_{2,3}$  = 5.8 Hz,  $^3J_{6,7}$  = 8.1 Hz,  $^3J_{9,10t}$  = 17.6 Hz,  $^3J_{9,10c}$  = 10.8 Hz,  $^2J_{10t,10c}$  = 0.9 Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  = 138.0 (5-C), 137.2 (8-C), 136.7 (9-C), 128.0 (6-C), 126.4 (7-C), 113.9 (10-C), 73.1 (4-C), 69.8 (3-C), 33.7 (2-C), 3.5 (1-C) ppm.

IR (Film)  $\tilde{\nu}$  = 2862, 2251, 1629, 1511, 1476, 1100, 909, 650  $\text{cm}^{-1}$

EI-MS  $m/z$  (%): 302 (37.5  $[\text{M}]^+$ ), 117 (100  $[\text{C}_9\text{H}_9]^+$ ).

EI-HRMS ( $\text{C}_{12}\text{H}_{15}\text{OI}$ )

berechnet:  $m/z$  = 302.0167  $[\text{M}]^+$

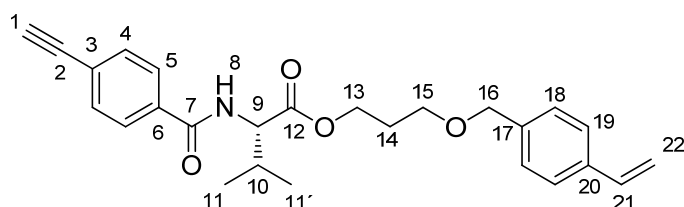
gemessen:  $m/z$  = 302.0185  $[\text{M}]^+$

#### 6.3.6.3 Synthese von *N*-(Ethinylbenzoyl)-L-Valin(3-((*p*-Vinylbenzyl)oxy)propyl)ester **37**

In einem 100 mL Schlenkkolben werden unter Ar-Atmosphäre 1.1 g (4.5 mmol, 1 Äq) *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-L-Valin **67** in 45 mL trockenem DMF gelöst. Es werden 4.4 g (13.4 mmol, 3 Äq)  $\text{Cs}_2\text{CO}_3$  hinzugegeben und eine Lösung von 1.4 g (4.5 mmol, 1 Äq) 3-((*p*-Vinylbenzyl)-oxy)-1-Iodopropan **70** in 3 mL trockenem DMF zugetropft. Die Lösung wird für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt und das Lösemittel im Anschluss vollständig am Rotationsverdampfer entfernt. Der Rückstand wird in einer Mischung von je 75 mL DCM und Wasser gelöst und die Phasen voneinander separiert. Die organische Phase wird einmal mit 50 mL Brine gewaschen und im



Anschluss über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Das Lösemittel wird am Rotationsverdampfer entfernt und das Rohprodukt anschließend säulenchromatographisch an Kieselgel (PE/EE = 6:1) aufgereinigt. Es werden so 1.5 g (3.6 mmol,  $Y = 80\%$ ) *N*-(Ethynylbenzoyl)-L-Valin(3-((p-Vinylbenzyl)oxy)propyl)ester **37** als farbloses Öl erhalten. (AK-440)



**37**

$R_F$ : 0.26 (PE/EE = 5:1).

$^1\text{H-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 500 MHz, 300 K)  $\delta$  = 7.75 (d, 5- $\text{H}_2$ ), 7.55 (d, 4- $\text{H}_2$ ), 7.38 (d, 18- $\text{H}_2$ ), 7.27 (d, 19- $\text{H}_2$ ), 6.70 (dd, 21-H), 6.62 (bd, 8-H), 5.73 (dd, 22t-H), 5.23 (dd, 22c-H), 4.74 (dd, 9-H), 4.48 (s, 16- $\text{H}_2$ ), 4.30 (m, 13- $\text{H}_2$ ), 3.54 (dt, 15- $\text{H}_2$ ), 3.20 (s, 1-H), 2.24 (m, 10- $\text{H}_2$ ), 1.97 (p, 14- $\text{H}_2$ ), 0.99 (d, 11- $\text{H}_3$ ), 0.96 (d, 11'- $\text{H}_3$ ) ppm.

$^3J_{4,5} = 8.4$  Hz,  $^3J_{8,9} = 8.6$  Hz,  $^3J_{9,10} = 4.7$  Hz,  $^3J_{10,11} = 6.8$  Hz,  $^3J_{10,11'} = 6.8$  Hz,  $^3J_{13,14} = 6.4$  Hz,  $^3J_{14,15} = 6.1$  Hz,  $^3J_{18,19} = 8.1$  Hz,  $^3J_{21,22t} = 17.6$  Hz,  $^3J_{21,22c} = 11.0$  Hz,  $^2J_{22t,22c} = 0.8$  Hz.

$^{13}\text{C-NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz, 300 K)  $\delta$  = 172.2 (12-C), 166.5 (7-C), 137.9 (17-C), 137.2 (20-C), 136.6 (21-C), 134.3 (6-C), 132.4 (4-C), 127.9 (19-C), 127.1 (5-C), 126.4 (18-C), 125.7 (3-C), 113.9 (22-C), 82.9 (2-C), 79.7 (1-C), 72.9 (16-C), 66.5 (15-C), 62.8 (13-C), 57.6 (9-C), 31.8 (10-C), 29.2 (14-C), 19.2 (11-C), 18.2 (11'-C) ppm.

IR (Film)  $\nu$  = 3292, 3086, 3053, 2965, 2872, 2107, 1738, 1659, 1608  $\text{cm}^{-1}$ .

EI-MS  $m/z$  (%): 419 (6.6  $[\text{M}]^+$ ), 286 (100  $[\text{M}-\text{C}_9\text{H}_9\text{O}]^+$ ), 200 (26.3  $[\text{M}-\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{O}_3]^+$ ), 129 (99.1  $[\text{C}_9\text{H}_5\text{O}]^+$ ).

---

**EI-HRMS** (C<sub>26</sub>H<sub>29</sub>NO<sub>4</sub>) berechnet: m/z = 419.2096 [M]<sup>+</sup>

gemessen: m/z = 419.2101 [M]<sup>+</sup>

**ORD (c = 1.1, CHCl<sub>3</sub>):**  $[\alpha]_{589}^{23} = +32.65$ ;  $[\alpha]_{578}^{23} = +34.14$ ;  $[\alpha]_{546}^{23} = +39.3$ ;  
 $[\alpha]_{436}^{23} = +72.65$ ;  $[\alpha]_{365}^{23} = +128.40$

## 6.4 Polymerisationen

Im Folgenden soll für jedes polymerisierte Monomer exemplarisch eine Beispielpolymerisation samt Charakterisierung beschrieben werden. Eine Übersichtstabelle über alle hergestellten Polymere findet sich zusammenfassend in Abschnitt 6.4.11.

### 6.4.1 Polymerisation von *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-L-Alanindecylester **28**

Gemäß **AAV5** werden 2.0 g (5.6 mmol, 1 Äq) *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-L-Alanindecylester **28** in einer Mischung von 6 mL THF und 2 mL Triethylamin mit 810 µL einer Lösung von [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> in THF (c = 7 µM, 5.6 µmol, 0.001 Äq) initiiert. Nach Aufarbeitung werden 1.8 g (Y = 90%) des Polymers poly-**28-1** als gelber Feststoff erhalten. (AK-403)

**GPC:** Das hydrodynamische Volumen liegt über dem *Molecular Weight Cutoff* der verwendeten Säule.

**ORD (c = 0.18, CHCl<sub>3</sub>):**  $[\alpha]_{589}^{23} = +665.5$   $[\alpha]_{578}^{23} = +711.5$   $[\alpha]_{556}^{23} = +881.6$

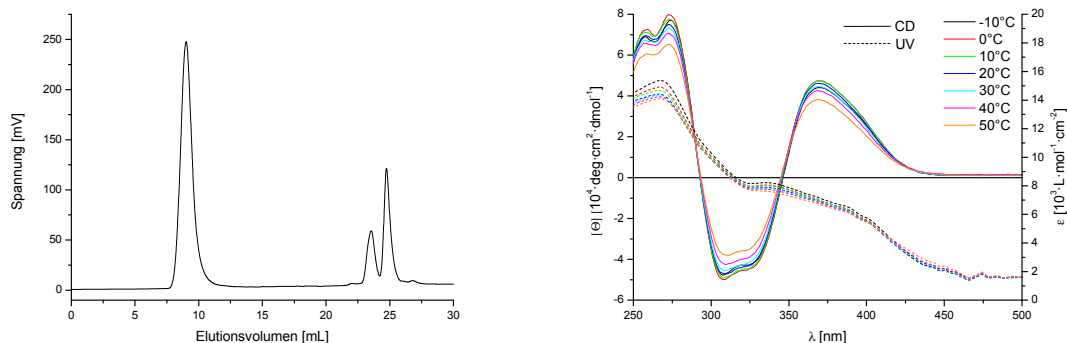


Abbildung 6.1 GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.00 mg/250 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-28-1.

#### 6.4.2 Polymerisation von *N*-(p-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester 5

Gemäß AAV5 werden 2.0 g (5.2 mmol, 1 Äq) *N*-(p-Ethynylbenzoyl)-L-Valindecylester 5 in einer Mischung von 5.5 mL THF und 1.8 mL Triethylamin mit 742  $\mu\text{L}$  einer Lösung von  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  in THF ( $c = 7 \mu\text{M}$ , 5.2  $\mu\text{mol}$ , 0.001 Äq) initiiert. Nach Aufarbeitung werden 1.9 g ( $Y = 95\%$ ) des Polymers poly-5-1 als gelber Feststoff erhalten. (AK-259)

GPC:  $M_n = 1.89 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   $M_w = 1.33 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  PDI: 7.07

ORD ( $c = 0.24$ ,  $\text{CHCl}_3$ ):  $[\alpha]_{589}^{23} = +503.5$   $[\alpha]_{578}^{23} = +535.5$   $[\alpha]_{556}^{23} = +657.2$

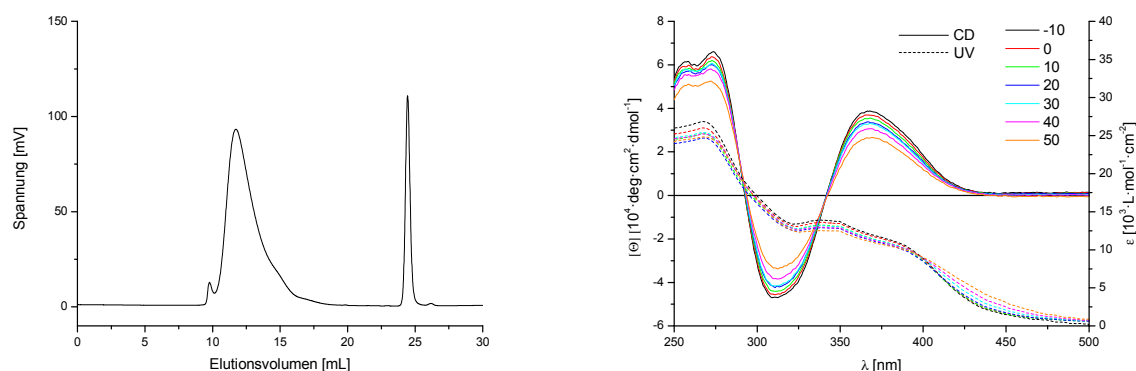


Abbildung 6.2 GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 4.92 mg/500 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-5-1.

#### 6.4.3 Polymerisation von *N*-(p-Ethynylbenzoyl)-L-Phenylalanindecylester 31

Gemäß AAV5 werden 2.5 g (5.7 mmol, 1 Äq) *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-*L*-Phenylalanindecylester **31** in einer Mischung von 6.2 mL THF und 2.1 mL Triethylamin mit 814  $\mu$ L einer Lösung von  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  in THF ( $c = 7 \mu\text{M}$ , 5.7  $\mu\text{mol}$ , 0.001 Äq) initiiert. Nach Aufarbeitung werden 2.3 g ( $Y = 92\%$ ) des Polymers poly-**31-1** als gelber Feststoff erhalten. (AK-355)

**GPC:** Das hydrodynamische Volumen liegt über dem *Molecular Weight Cutoff* der verwendeten Säule.

**ORD ( $c = 0.18$ ,  $\text{CHCl}_3$ ):**

$$[\alpha]_{589}^{23} = -194.9$$

$$[\alpha]_{578}^{23} = -243.7$$

$$[\alpha]_{556}^{23} = -315.9$$

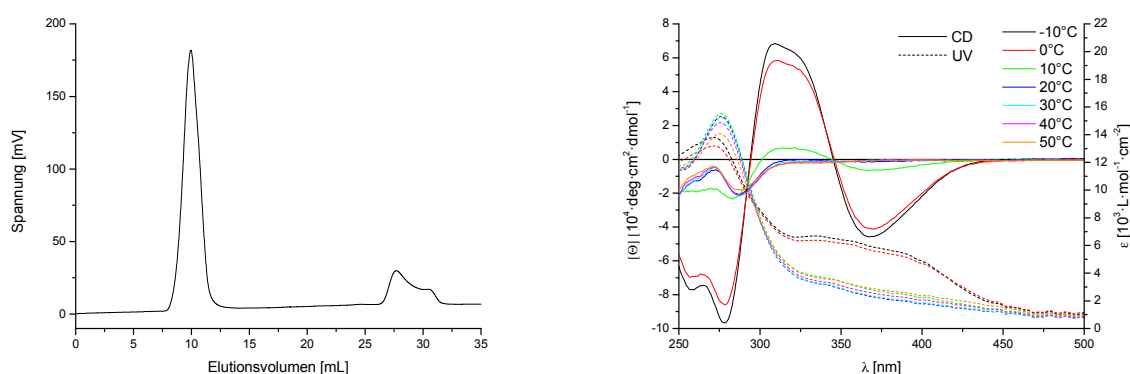


Abbildung 6.3 GPC-Chromatogramm (links, Eluent DCM) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 6.54 mg/500 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**31-1**.

#### 6.4.4 Polymerisation von *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-*L*-2-Aminobuttersäuredecylester **29**

Gemäß AAV5 werden 2.0 g (5.3 mmol, 1 Äq) *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-*L*-2-Aminobuttersäuredecylester **29** in einer Mischung von 5.8 mL THF und 1.9 mL Triethylamin mit 780  $\mu$ L einer Lösung von  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  in THF ( $c = 7 \mu\text{M}$ , 5.3  $\mu\text{mol}$ , 0.001 Äq) initiiert. Nach Aufarbeitung werden 1.6 g ( $Y = 80\%$ ) des Polymers poly-**29-1** als gelber Feststoff erhalten. (AK-493)

**GPC:** Das hydrodynamische Volumen liegt über dem *Molecular Weight Cutoff* der verwendeten Säule.

**ORD ( $c = 0.22$ ,  $\text{CHCl}_3$ ):**

$$[\alpha]_{589}^{23} = 558.5$$

$$[\alpha]_{578}^{23} = 596.4$$

$$[\alpha]_{556}^{23} = 739.7$$

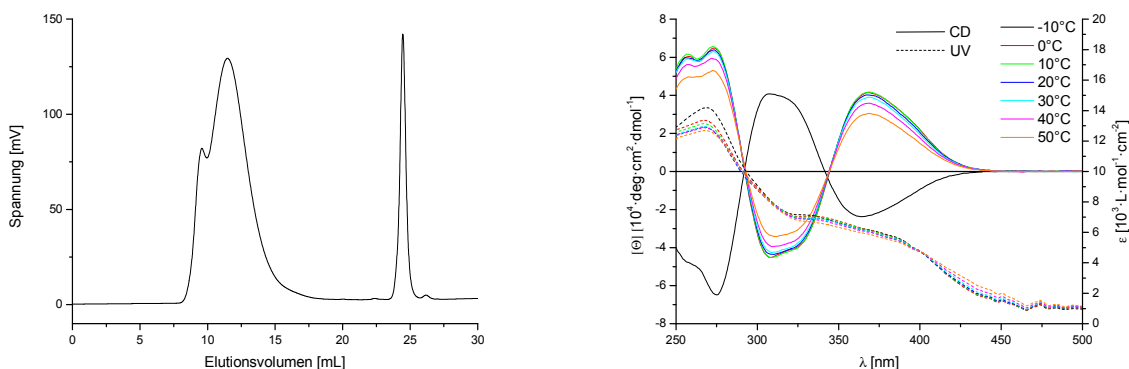


Abbildung 6.4 GPC-Chromatogramm (links, Eluent DCM) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.80 mg/250 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**29-1**.

#### 6.4.5 Polymerisation von *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-*L*-*t*-Leucindecylester **30**

Gemäß **AAV5** werden 1.3 g (3.2 mmol, 1 Äq) *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-*L*-*t*-Leucindecylester **30** in einer Mischung von 3.5 mL THF und 1.2 mL Triethylamin mit 468  $\mu\text{L}$  einer Lösung von  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  in THF ( $c = 7 \mu\text{M}$ , 3.2  $\mu\text{mol}$ , 0.001 Äq) initiiert. Nach Aufarbeitung werden 1.1 g ( $Y = 85\%$ ) des Polymers poly-**30-1** als gelber Feststoff erhalten. (AK-404)

GPC:  $M_n = 5.78 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   $M_w = 1.26 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  PDI: 2.80  
 ORD ( $c = 0.20$ ,  $\text{CHCl}_3$ ):  $[\alpha]_{589}^{23} = +306.6$   $[\alpha]_{578}^{23} = +331.2$   $[\alpha]_{556}^{23} = +407.7$

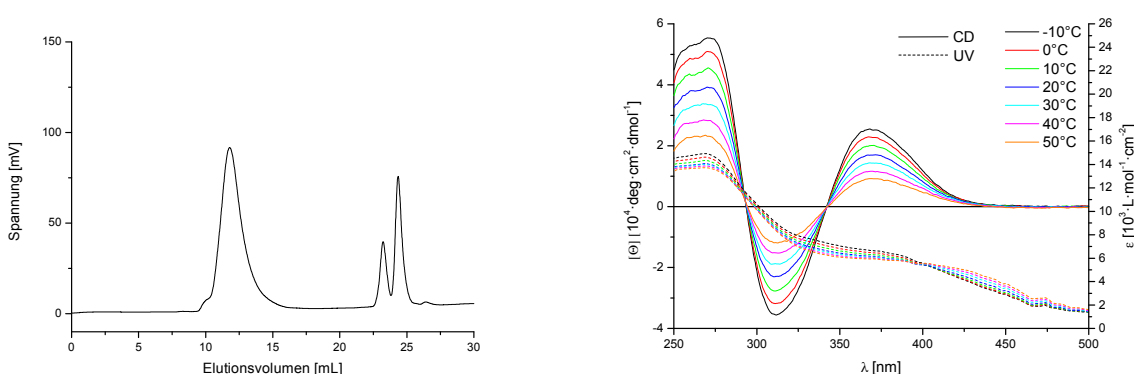


Abbildung 6.5 GPC-Chromatogramm (links, Eluent THF) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 4.1 mg/250 mL  $\text{CHCl}_3$ ) von poly-**30-1**.

#### 6.4.6 Polymerisation von *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-L-Valinol **34**

Gemäß **AAV5** werden 1.3 g (5.6 mmol, 1 Äq) *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-L-Valinol **34** in einer Mischung von 6.0 mL THF und 2.0 mL Triethylamin mit 814  $\mu$ L einer Lösung von  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  in THF ( $c = 7 \mu\text{M}$ , 5.6  $\mu\text{mol}$ , 0.001 Äq) initiiert. In Abweichung zu **AAV5** wird das Polymer nicht in THF gelöst und anschließend in MeOH eingetropft, sondern in MeOH gelöst und anschließend in einen großen Überschuss PE eingetropft. Zweimaliges Wiederholen der beschriebenen Prozedur liefern 1.1 g ( $Y = 84\%$ ) des Polymers poly-**34** als orangenen Feststoff. (AK-533)

**GPC:**  $M_n = 1.33 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   $M_w = 4.781 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  PDI: 3.59

**ORD ( $c = 0.22$ , DMSO):**  $[\alpha]_{389}^{23} = +664.2$   $[\alpha]_{378}^{23} = +693.5$   $[\alpha]_{356}^{23} = +797.2$

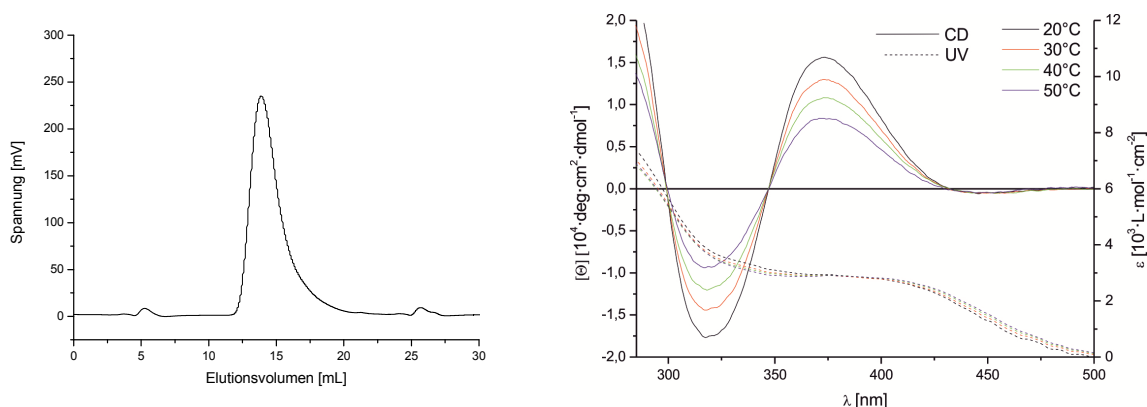


Abbildung 6.6 GPC-Chromatogramm (links, Eluent DMF/0.5 w-% LiCl) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 3.71 mg/250 mL DMSO) von poly-**34**.

#### 6.4.7 Polymerisation von *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-L-Valinotriphenylmethylether **33**

Gemäß **AAV5** werden 2.5 g (5.3 mmol, 1 Äq) *N*-(*p*-Ethynylbenzoyl)-L-Valinotriphenylmethylether **33** in einer Mischung von 5.7 mL THF und 1.9 mL Triethylamin mit 765  $\mu$ L einer Lösung von  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  in THF ( $c = 7 \mu\text{M}$ , 5.3  $\mu\text{mol}$ , 0.001 Äq) initiiert. Nach Aufarbeitung werden 2.3 g ( $Y = 92\%$ ) des Polymers poly-**33** als gelben Feststoff erhalten. (AK-548)

Das Polymer ist unlöslich in allen gängigen Lösemitteln (ausgenommen siedendes Toluol) und kann daher nicht charakterisiert werden.

#### 6.4.8 Polymerisation von *N*-(p-Ethynylbenzoyl)-L-Valinolpoly(L-Lactid)ester **35**

In Anlehnung an eine Literaturvorschrift<sup>[192]</sup> werden unter trockener Ar-Atmosphäre 2.0 g (0.5 mmol, 1 Äq) *N*-(p-Ethynylbenzoyl)-L-Valinolpoly(L-Lactid)ester **35** in einem 25 mL Schlenkfinger in 10 mL trockenem und entgasten  $\text{CHCl}_3$  gelöst. Es werden 140  $\mu\text{L}$  (101 mg, 2 Äq) trockenes Triethylamin hinzudosiert und die Lösung auf 30°C temperiert. Anschließend wird mit 137  $\mu\text{L}$  einer Lösung von  $[\text{Rh}(\text{nbd})\text{Cl}]_2$  in THF ( $c = 7 \mu\text{M}$ , 1.0  $\mu\text{mol}$ , 0.002 Äq) initiiert und für 18 Stunden bei 30°C gehalten. Die Reaktionsmischung wird mit so viel MeOH verdünnt, dass eine Überführung in einen Tropftrichter möglich ist und im Anschluss in einen großen Überschuss PE eingetropft. Das Polymer wird durch Zentrifugation isoliert und erneut in MeOH aufgenommen und in PE eingetropft. Nach Gefriertrocknung aus DMSO werden 1.7 g ( $Y = 85\%$ ) poly-**35** als weißen Feststoff erhalten. (AK-495)

GPC:  $M_n = 1.84 \cdot 10^5 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$   $M_w = 0.72 \cdot 10^6 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$  PDI: 3.93

ORD ( $c = 0.22$ , DMSO):  $[\alpha]_{589}^{23} = -595.5$   $[\alpha]_{578}^{23} = -596.8$   $[\alpha]_{556}^{23} = -674.7$

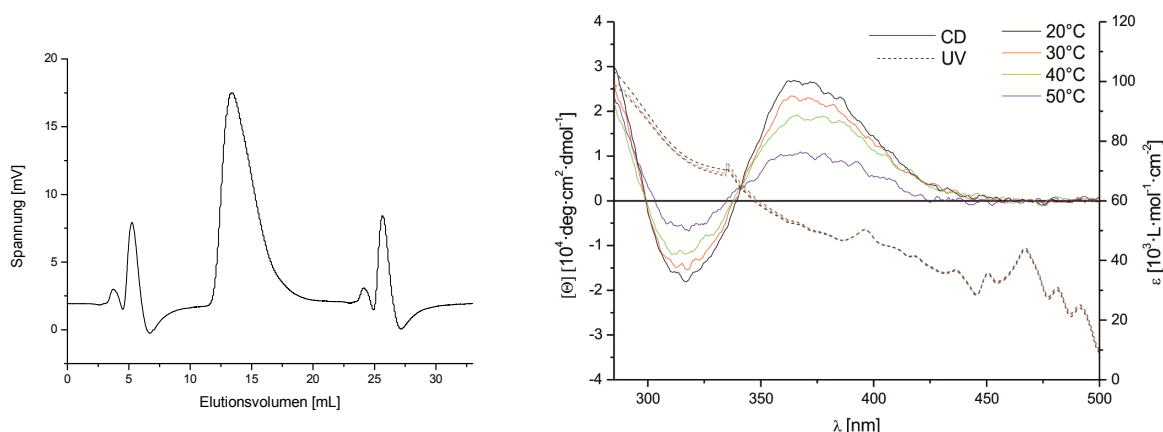


Abbildung 6.7 GPC-Chromatogramm (links, Eluent DMF/0.5 w-% LiCl) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 4.42 mg/250 mL DMSO) von poly-**35-2**.

#### 6.4.9 Polymerisation von *N*-(9-(Ethinyl)-anthracenyl-10-carbonsäure)-L-Valindecylester **32**

Gemäß AAV5 werden 580 mg (1.2 mmol, 1 Äq) *N*-(9-(Ethinyl)-anthracenyl-10-carbonsäure)-L-Valindecylester **32** in einer Mischung von 1.3 mL THF und 420  $\mu$ L Triethylamin mit 173  $\mu$ L einer Lösung von [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> in THF ( $c = 7 \mu\text{M}$ , 1.2  $\mu\text{mol}$ , 0.001 Äq) initiiert. In Abweichung zu AAV5 wird für 18 Stunden bei 30°C gerührt. Nach Aufarbeitung werden 115 mg ( $Y = 19\%$ ) des Polymers poly-**32** als schwarzen Feststoff erhalten. (AK-563)

Das Polymer ist unlöslich in allen gängigen Lösemitteln und kann daher nicht charakterisiert werden.

#### 6.4.10 Homo- und Copolymerisation von *N*-(Ethinylbenzoyl)-L-Valin(3-((*p*-Vinylbenzyl)oxy)propyl)ester **37** mit *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-L-Valindecylester **5**

Gemäß AAV5 wird eine Monomermischung von 1.5 g (3.9 mmol, 1 Äq) *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-L-Valindecylester **5**, sowie 163 mg (0.4 mmol, 0.1 Äq) *N*-(*p*-Ethinylbenzoyl)-L-Valin(3-((*p*-Vinylbenzyl)oxy)propyl)ester **37** in einer Mischung von 4.6 mL THF und 1.5 mL Triethylamin mit 620  $\mu$ L einer Lösung von [Rh(nbd)Cl]<sub>2</sub> in THF ( $c = 7 \mu\text{M}$ , 4.3  $\mu\text{mol}$ , 0.0011 Äq) initiiert. Nach Aufarbeitung werden 1.4 g ( $Y = 84\%$ ) des Polymers poly-**5-co-37-8** als gelben Feststoff erhalten. (AK-526)

**GPC:** Das hydrodynamische Volumen liegt über dem *Molecular Weight Cutoff* der verwendeten Säule.

**ORD ( $c = 0.18$ ,  $\text{CDCl}_3$ ):**

$$[\alpha]_{589}^{23} = +531.7$$

$$[\alpha]_{578}^{23} = +562.2$$

$$[\alpha]_{556}^{23} = +603.1$$



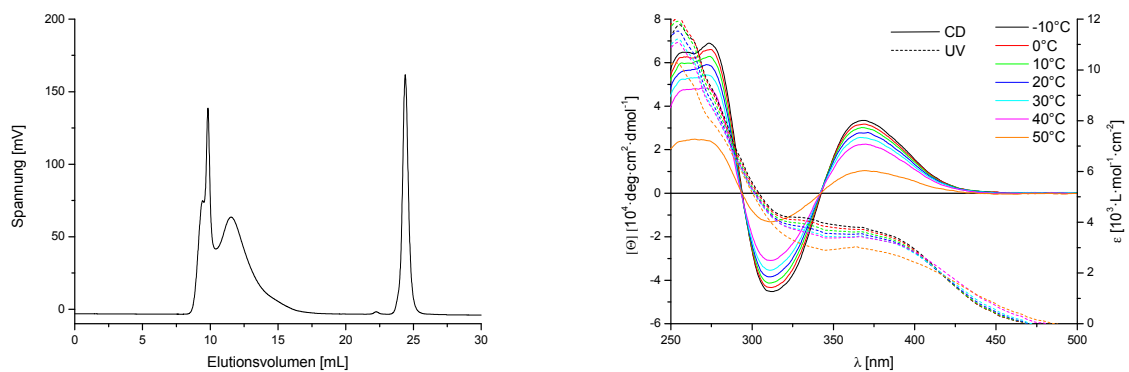


Abbildung 6.8 GPC-Chromatogramm (links, Eluent DCM) und temperaturabhängiges CD- und UV/Vis-Spektrum (rechts, 4.1mg/250 mL THF) von poly-**5-co-37-8**.

## 6.4.11 Übersicht über alle hergestellten Polymere

Tabelle 6.1 Übersicht über alle hergestellten Polymere samt zugehöriger analytischer Daten

#	poly-	$M_n^{[a]}$ [10 <sup>5</sup> g/mol]	$M_w^{[b]}$ [10 <sup>6</sup> g/mol]	PDI <sup>[c]</sup>	$[\alpha]_{589}^{20 [d]}$	$[\alpha]_{578}^{20 [d]}$	$[\alpha]_{546}^{20 [d]}$	$c^{[e]}$ [mg/mL]	$[\theta]_{\text{max}}^{T [f]}$ [10 <sup>4</sup> · deg · cm <sup>2</sup> · dmol <sup>-1</sup> ]	10 °C	20 °C	30 °C	40 °C	50 °C	$\lambda_{\text{max}}^{[g]}$ [nm]	$c^{[h]}$ [µg/mL]	AK <sup>[i]</sup>
1	28-1	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	665.5	711.6	881.6	0.18 <sup>[k]</sup>	4.40	4.73	4.74	4.60	4.46	4.24	370.0	12.0 <sup>[k]</sup>	403
2	5-1	1.89	1.33	7.00	503.5	535.5	657.2	0.24 <sup>[k]</sup>	3.87	3.69	3.54	3.36	3.29	3.06	367.5	9.8 <sup>[k]</sup>	259
3	5-2	3.31	1.75	5.29	566.9	600.9	725.4	0.11 <sup>[k]</sup>	3.53	3.38	3.26	3.07	2.95	2.67	368.5	12.7 <sup>[k]</sup>	257
4	5-3	3.48	1.54	4.45	581.7	601.7	741.4	0.21 <sup>[k]</sup>	3.70	3.51	3.31	3.16	3.00	2.80	366.0	17.0 <sup>[k]</sup>	258
5	ent-5-1	1.18	0.39	3.38	-510.1	-597.4	-691.7	0.20 <sup>[k]</sup>	-4.63	-4.42	-4.27	-4.06	-3.89	-3.35	367.0	12.3 <sup>[k]</sup>	303
6	ent-5-2	1.96	1.14	5.83	-566.8	-605.1	-744.6	0.22 <sup>[k]</sup>	-2.13	-2.08	-1.98	-1.88	-1.76	-1.56	369.0	10.7 <sup>[k]</sup>	337
7	5-4	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	614.4	658.8	811.7	0.18 <sup>[k]</sup>	5.74	5.64	5.41	5.17	4.89	4.42	375	12.5 <sup>[k]</sup>	502
8	5-5	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	477.7	509.0	626.9	0.19 <sup>[k]</sup>	4.48	4.28	4.06	3.89	3.71	3.43	366.5	16.9 <sup>[k]</sup>	503
9	ent-5-3	3.24	3.36	11.29	-602.1	-642.8	-791.4	0.18 <sup>[k]</sup>	-4.86	-4.77	-4.58	-4.39	-4.18	-3.85	369.0	18.7 <sup>[k]</sup>	556
10	ent-5-4	1.46	2.05	14.03	-568.1	-607.9	-749.9	0.20 <sup>[k]</sup>	-5.35	-5.03	-4.79	-4.52	-4.31	-3.95	367.5	13.4 <sup>[k]</sup>	557
11	ent-5-5	1.80	2.80	15.59	-593.7	-636.9	-784.7	0.16 <sup>[k]</sup>	-5.27	-5.03	-4.82	-4.62	-4.40	-4.07	369.0	16.9 <sup>[k]</sup>	558
12	5-6	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	581.5	621.4	765.9	0.21 <sup>[k]</sup>	5.22	4.95	4.73	4.45	4.28	3.95	367.5	17.9 <sup>[k]</sup>	559
13	5-7	6.56	3.58	5.47	627.5	670.5	826.7	0.17 <sup>[k]</sup>	5.13	4.87	4.67	4.43	4.22	3.95	368.0	15.1 <sup>[k]</sup>	560
14	5-8	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	617.9	658.7	812.2	0.18 <sup>[k]</sup>	5.35	5.18	4.96	4.73	4.47	4.11	368.5	14.3 <sup>[k]</sup>	561
15	31-1	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	-194.9	-207.1	-243.7	0.18 <sup>[k]</sup>	-4.55	-4.11	-0.64	-0.16	-0.05	-0.05	369.0	13.1 <sup>[k]</sup>	355
16	31-d <sub>1</sub> -1				-181.2	-192.6	-223.7	0.22 <sup>[k]</sup>	4.05	3.55	2.52	1.75	-0.12	-0.02	368.0	20.0 <sup>[k]</sup>	433
17	31-2	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	-167.1	-176.4	-211.8	0.21 <sup>[k]</sup>	4.28	3.96	3.45	2.27	0.18	0.03	368.0	15.7 <sup>[k]</sup>	304
18	ent-31-1	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	174.8	184.5	210.4	0.26 <sup>[k]</sup>	4.62	4.21	1.15	0.07	0.01	-0.02	367.0	11.9 <sup>[k]</sup>	409

[a] Zahlenmittleres Molekulargewicht. [b] Gewichtsmittleres Molekulargewicht. [c] Polydispersität ( $M_w/M_n$ ). [d] ORD bei T = 20 °C und Wellenlänge λ. [e] Verwendete Konzentration c zur Messung des ORD. [f] Molare Elliptizität bei Cotton Effekt bei Temperatur T und Wellenlänge λ. [g] Wellenlänge λ des Cotton Effektes. [h] Verwendete Konzentration c zur Messung der Molaren Elliptizität [θ]. [i] Laborjournalnummer. [j] Molekulargewichte sind nicht bestimmbar, da hydrodynamisches Volumen über dem Molecular Weight Cutoff (MWC) der verwendeten Säule liegt. [k] Lösung des Polymers in CHCl<sub>3</sub>. [l] Lösung des Polymers in DMSO. [m] Messung aufgrund des Schmelzpunktes von DMSO nicht möglich. [n] Polymer ist in gängigen Lösemitteln unlöslich. [o] Messung in DMF (0.5 w-% LiCl).

Tabelle 6.2 Übersicht über alle hergestellten Polymere samt zugehöriger analytischer Daten

#	poly-	$M_n^{[a]}$ [10 <sup>5</sup> . g/mol]	$M_w^{[b]}$ [10 <sup>6</sup> . g/mol]	PD <sup>[c]</sup>	$[\alpha]_{589}^{20 [d]}$	$[\alpha]_{578}^{20 [d]}$	$[\alpha]_{546}^{20 [d]}$	$c^{[e]}$ [mg/cL]	$[\Theta]^T_{\max}{}^{[f]} [10^4 \cdot \text{deg} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{dmol}^{-1}]$						$\lambda_{\max}^{[g]}$ [nm]	$c^{[h]}$ [μg/mL]	AK <sup>[i]</sup>	
									-10°C	0°C	10°C	20°C	30°C	40°C	50°C			
19	29-1	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	558.5	596.4	739.7	0.22 <sup>[k]</sup>	-2.37	3.98	4.04	3.88	3.76	3.47	2.93	364.0	15.2 <sup>[k]</sup>	493
20	30-1	5.78	1.26	2.80	306.6	331.2	407.7	0.20 <sup>[k]</sup>	2.54	2.28	2.00	1.68	1.43	1.15	0.92	368.0	16.4 <sup>[k]</sup>	404
21	34-1	1.33 <sup>[o]</sup>	4.78 <sup>[o]</sup>	3.59	664.2	693.5	797.2	0.22 <sup>[l]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	1.47	1.21	0.99	0.89	372.5	14.8 <sup>[l]</sup>	533
22	33-1	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	548
23	35-1	8.27 <sup>[o]</sup>	2.08 <sup>[o]</sup>	2.51	180.6	177.5	167.6	0.16 <sup>[l]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	1.53	0.87	0.41	0.15	369.5	15.6 <sup>[l]</sup>	494
24	35-2	1.84 <sup>[o]</sup>	0.72 <sup>[o]</sup>	3.93	-595.5	-596.8	-674.7	0.22 <sup>[l]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	2.03	1.64	1.28	1.67	366.5	32.5 <sup>[l]</sup>	495
25	35-3	7.46 <sup>[o]</sup>	3.72 <sup>[o]</sup>	4.97	-137.4	-139.9	-158.2	0.23 <sup>[l]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	0.06	0.04	0.03	0.05	369.0	44.2 <sup>[l]</sup>	496
26	32-1	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	563
27	32-2	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	564
28	5-co-37-1	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	459
29	5-co-37-2	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	460
30	5-co-37-3	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	315.1	325.7	427.1	0.18 <sup>[k]</sup>	2.33	2.06	2.00	1.98	1.74	1.54	1.20	368.0	10.9 <sup>[k]</sup>	461
31	5-co-37-7	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	523.6	535.7	642.2	0.17 <sup>[k]</sup>	4.23	3.99	3.83	3.64	3.35	2.88	2.00	368.0	17.4 <sup>[k]</sup>	462
32	37-1	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	— <sup>[n]</sup>	463
33	5-co-37-8	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	531.7	562.2	603.1	0.18 <sup>[k]</sup>	4.52	4.33	4.09	3.82	3.61	3.23	2.71	368.0	12.3 <sup>[k]</sup>	526
34	5-co-37-6	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	554.7	591.3	729.2	0.20 <sup>[k]</sup>	4.86	4.64	4.48	4.23	3.98	3.57	2.96	368.5	8.6 <sup>[k]</sup>	527
35	5-co-37-5	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	599.0	639.9	788.0	0.20 <sup>[k]</sup>	4.22	4.05	3.87	3.65	3.47	3.07	2.55	368.0	9.6 <sup>[k]</sup>	528
36	5-co-37-4	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	MWC <sup>[j]</sup>	591.4	630.1	773.1	0.19 <sup>[k]</sup>	2.47	2.38	2.29	2.13	1.99	1.78	1.52	368.0	14.3 <sup>[k]</sup>	529

[a] Zahlenmittleres Molekulargewicht. [b] Gewichtsmittleres Molekulargewicht. [c] Polydispersität ( $M_w/M_n$ ). [d] ORD bei T = 20°C und Wellenlänge λ. [e] Verwendete Konzentration c zur Messung des ORD. [f] Molare Elliptizität bei Cottonneffekt bei Temperatur T und Wellenlänge λ. [g] Wellenlänge λ des Cottonneffektes. [h] Verwendete Konzentration c zur Messung der Molaren Elliptizität [O], [i] Laborjournalnummer. [j] Molekulargewichte sind nicht bestimmbar, da hydrodynamisches Volumen über dem Molecular Weight Cutoff (MWC) der verwendeten Säule liegt. [k] Lösung des Polymers in CHCl<sub>3</sub>. [l] Lösung des Polymers in DMSO. [m] Messung aufgrund des Schmelzpunktes von DMSO nicht möglich. [n] Polymer ist in gängigen Lösemitteln unlöslich. [o] Messung in DMF (0.5 w-% LiCl).

## 6.5 Synthese der Gele

### 6.5.1 PPA-Gele durch Homopolymerisation

Nach AAV6 wurden die in Tabelle 6.3 aufgeführten Reaktionsparameter angewandt.

Tabelle 6.3 Übersicht über Synthesebedingungen zur Herstellung der Gele durch quervernetzende Homopolymerisation der hergestellten Makromonomere.

#	m(poly-5-co-37-) <sup>[a]</sup> [mg]	m(THF) [g]	c [% (w/w)]	d <sup>[b]</sup> [mm]	AK- <sup>[c]</sup>
1	286 (5)	1.5	16.0	10	499
2	505 (5)	3.0	14.4	8	500
3	505 (5)	3.0	14.4	6	501
4	405 (6)	1.2	24.9	6	534
5	517 (7)	1.5	25.6	6	535
6	517 (8)	1.3	27.8	6	536
7	517 (8)	2.2	18.8	6	536
8	517 (8)	2.4	17.6	6	536
9	517 (8)	2.1	20.1	6	536
10	405 (6)	1.2	24.9	6	537
11	517 (8)	1.3	27.8	6	538
12	517 (7)	1.5	25.6	6	539

[a] Masse des verwendeten Copolymers. Das entsprechende Polymer ist in Klammern angegeben).

[b] Durchmesser des verwendeten Syntheseröhrchens. [c] Laborjournalnummer.

### 6.5.2 PPA-Gele durch Copolymerisation mit Styrol 72

Nach AAV7 wurden die in aufgeführten Reaktionsparameter angewandt. Der Durchmesser des Syntheseröhrchens betrug immer 4 mm.

Tabelle 6.4 Übersicht über Synthesebedingungen zur Herstellung der Gele durch quervernetzende Copolymerisation der Copolymere mit Styrol.

#	m(poly-5-co-37-) <sup>[a]</sup> [mg]	m(Styrol) [g]	c [% (w/w)]	DCL <sup>[b]</sup> [%]	AK- <sup>[c]</sup>
1	205 (4)	1.0	17.0	1.1	464
2	101 (4)	1.0	9.1	0.5	477
3	102 (4)	0.7	12.7	0.8	478
4	199 (5)	0.7	23.2	0.7	479
5 <sup>[d]</sup>	208 (4)	1.1	15.9	1.0	487

[a] Masse des verwendeten Copolymers. Das entsprechende Polymer ist in Klammern angegeben). [b] Quervernetzungsgrad. [c] Laborjournalnummer. [d] Nach dem Homogenisieren in einem silylierten NMR-Röhrchens wurde die Probe zunächst sieben Stunden im B<sub>0</sub>-Feld eines 500 MHz NMR-spektrometers gelassen und danach für fünf Tage in diesem Magnetfeld bei 45°C polymerisiert.

---

## 6.6 Präparation und Vermessung der LLC-Phasen

Zur Präparation der LLC-Phasen werden ausschließlich trockene Lösungsmittel verwendet. Es werden stets Handschuhe getragen und Pinzetten und Spatel zum Hantieren verwendet, um Kontamination des elektrostatisch aufgeladenen Polymers mit Hautfetten oder anderen Verunreinigungen zu minimieren. Üblicherweise werden circa 100 – 120 mg Polymer verwendet und entlang der Polymerfasern in kleinere Stücke zerteilt. In einem Wägepapier werden die Polymerteile dann durch Rollen unter sanftem Druck soweit verdichtet, dass eine Überführung in ein NMR-Röhrchen möglich ist. Mit Hilfe eines Glasstabes oder aber durch sanftes Klopfen wird das verdichtete Polymerstück auf den Grund des NMR-Röhrchens befördert. Nachdem sich die gesamte Menge Polymer im NMR-Röhrchen befindet, wird eine Kapillare (enthält einen deuterierten Lock-Standard) in das NMR-Röhrchen eingebracht. Nun wird die gewünschte Menge Analyt-Lösung hinzugegeben. Das gesamte Gemisch wird entgast und dann das NMR-Röhrchen abgeschmolzen oder aber mit einem geeigneten Gummi-Stopfen verschlossen und mit Para-Film<sup>®</sup> abgedichtet. Das Gemisch wird durch mehrmaliges Zentrifugieren homogenisiert. Die geschieht entweder durch eine Handzentrifuge oder durch eine elektrische Zentrifuge. In beiden Fällen gilt es zu beachten, dass langsam angefahren wird, um ein Durchschlagen des NMR-Röhrchens durch die Kapillare zu verhindern.

Die LLC-Phase wird in das Magnetfeld des NMR-Spektrometers eingebracht und in regelmäßigen Abständen ein  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen. Das Ende der Equilibrierungs-Phase ist erreicht wenn keine signifikanten Veränderungen im detektierten Deuterium-Splitting auftreten. In der Regel ist dies nach circa 45 Minuten der Fall. Es werden stets auch  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen und nach Messung von CLIP/CLAP-HSQC-Spektren auch immer ein weiteres  $^2\text{H}$ -NMR-Spektrum. Dieses sollte keine signifikanten Abweichungen zu dem, unmittelbar vor der CLIP/CLAP-HSQC-Messung aufgenommenen, Spektrum aufzeigen.

## 6.6.1 Zusammensetzung der anisotropen Proben.

### 6.6.1.1 LLC-Phasen

Tabelle 6.5 Zusammensetzung der anisotropen LLC-Phasen.

#	poly-	m(poly) [mg]	m(CDCl <sub>3</sub> ) [mg]	m(Analyt) [mg]	c [% (w/w)]	Δv <sub>Q</sub> [Hz]	ExpNr. <sup>[a]</sup>	Labor-Code <sup>[b]</sup>
1	5-6	105.3	668.1	_ <sup>[c]</sup>	13.6	_ <sup>[d]</sup>	-	39.030414.3
2	5-7	111.7	681.3	_ <sup>[c]</sup>	14.1	_ <sup>[d]</sup>	-	39.030414.4
3	ent-5-3	107.3	651.1	_ <sup>[c]</sup>	14.1	_ <sup>[d]</sup>	-	39.030414.1
4	ent-5-4	101.4	590.2	_ <sup>[c]</sup>	14.6	_ <sup>[d]</sup>	-	39.030414.2
5	5-5	114.1	571.3	_ <sup>[c]</sup>	16.6	104 <sup>[j]</sup>	-	19.010713.1
6	ent-5-3	105.7	494.8	26.7 <sup>[e]</sup>	16.8	75 <sup>[j]</sup>	8	33.270214.2
7	5-8	117.5	686.3	_ <sup>[c]</sup>	14.6	25 <sup>[j]</sup>	-	39.030414.5
8	5-1	119.2	511.8	16.9 <sup>[f]</sup>	18.4	67 <sup>[j]</sup>	19	08.210311.4
9	PBLG	50	537	30.0 <sup>[f]</sup>	8.1	214 <sup>[j]</sup>	-	-
10	5-1	123.1	491	16.2 <sup>[g]</sup>	19.5	68 <sup>[j]</sup>	7	08.210911.2
11	5-1	115.7	507.9	16.8 <sup>[f]</sup>	18.1	58 <sup>[j]</sup>	3	08.210911.6
12	5-1	122.4	511.8	16.9 <sup>[f]</sup>	18.8	64 <sup>[j]</sup>	11	08.210911.5
13	5-1	117.3	479.1	15.8 <sup>[g]</sup>	19.2	101 <sup>[j]</sup>	15	08.210911.3
14	5-2	127.2	459.2	15.8 <sup>[f]</sup>	21.1	86 <sup>[j]</sup>	3	07.180911.1
15	ent-5-2	136.6	677.8	18.1 <sup>[g]</sup>	16.4	58 <sup>[j]</sup>	10	06.010911.6
16	ent-5-3	106.9	473.5	29.8 <sup>[h]</sup>	17.5	89 <sup>[j]</sup>	28	36.220314.2
17	5-6	110.9	491.8	25.3 <sup>[h]</sup>	17.7	85 <sup>[j]</sup>	7	36.220314.1
18	ent-5-4	107.7	472.4	21.0 <sup>[h]</sup>	17.9	101 <sup>[j]</sup>	7	31.020214.1
19	ent-5-4	106.8	463.0	22.6 <sup>[i]</sup>	18.0	128 <sup>[j]</sup>	11	31.020214.2
20	28-1	103.6	1110.0	_ <sup>[c]</sup>	8.5	_ <sup>[d]</sup>	-	24.301013.1b
21	28-1	103.6	1053.3	_ <sup>[c]</sup>	9.0	16 <sup>[j]</sup>	-	24.301013.1a
22	28-1	96.1	563.5	27.0 <sup>[f]</sup>	14.0	170 <sup>[j]</sup>	76	24.021113.1
23	28-1	97.6	532.1	21.8 <sup>[i]</sup>	15.0	215 <sup>[j]</sup>	92	25.111113.1
24	28-1	98.7	539.4	26.6 <sup>[h]</sup>	14.8	230 <sup>[j]</sup>	96	25.111113.2
25	28-1	93.3	597.6	31.0 <sup>[i]</sup>	12.9	152 <sup>[j]</sup>	84	25.061113.1
26	28-1	90.9	578.8	29.9 <sup>[h]</sup>	13.0	127 <sup>[j]</sup>	88	25.071113.1
27	29-1	97.2	874.8	_ <sup>[c]</sup>	10.0	_ <sup>[d]</sup>	-	22.101013.1b
28	29-1	123.7	530.4	20.6 <sup>[g]</sup>	18.3	228 <sup>[j]</sup>	3	22.081013.1
29	29-1	91.6	598.3	18.2 <sup>[f]</sup>	12.9	120 <sup>[j]</sup>	157	22.121013.1
30	29-1	94.4	556.3	21.7 <sup>[g]</sup>	14.0	124 <sup>[j]</sup>	150	22.101013.2
31	29-1	94.8	557.7	30.7 <sup>[i]</sup>	13.9	175 <sup>[j]</sup> 294 <sup>[k]</sup>	174	23.211013.1
32	29-1	96	516.1	29.4 <sup>[h]</sup>	15.0	220 <sup>[j]</sup> 342 <sup>[k]</sup>	178 182 <sup>[k]</sup>	23.221013.1
33	29-1	93.6	500.7	29.3 <sup>[h]</sup>	15.0	219 <sup>[j]</sup> 346 <sup>[k]</sup>	186 190 <sup>[k]</sup>	24.241013.1
34	29-1	93.5	503.0	30.9 <sup>[i]</sup>	14.9	206 <sup>[j]</sup> 339 <sup>[k]</sup>	194 198 <sup>[k]</sup>	24.251013.1
35	30-1	148.5	451.6	_ <sup>[c]</sup>	24.7	_ <sup>[d]</sup>	-	29.181213.1a
36	ent-31-1	103.7	1196.8	_ <sup>[c]</sup>	8.0	_ <sup>[d]</sup>	-	12.010412.1e
37	ent-31-1	103.7	406.2	_ <sup>[c]</sup>	20.3	10	-	12.010412.1a
38	ent-31-1	103.7	597.0	_ <sup>[c]</sup>	14.8	5	-	12.010412.1b
39	ent-31-1	103.7	762.9	_ <sup>[c]</sup>	12.5	5	-	12.010412.1c
40	ent-31-1	103.7	983.0	_ <sup>[c]</sup>	9.5	5	-	12.010412.1d
41	31-d <sub>1</sub> -1	121.3	491.0	_ <sup>[c]</sup>	19.8	-	-	18.310413.1
42	31-1	142.3	712.8	26.6 <sup>[f]</sup>	16.1	55 <sup>[j]</sup> 31 <sup>[l]</sup> 23 <sup>[m]</sup> 92 <sup>[n]</sup> 51 <sup>[o]</sup>	14 <sup>[j]</sup> 271 <sup>[l]</sup> 274 <sup>[m]</sup> 277 <sup>[n]</sup> 765 <sup>[o]</sup>	10.051211.2
43	31-1	121.4	479.2	13.1 <sup>[g]</sup>	19.8	142 <sup>[p]</sup> 39 <sup>[q]</sup> 65 <sup>[j]</sup>	781 <sup>[p]</sup> 804 <sup>[q]</sup> 6 <sup>[j]</sup>	15.150612.1
44	31-1	149.7	564.4	21.1 <sup>[g]</sup>	20.4	22 <sup>[m]</sup> 107 <sup>[r]</sup>	146 <sup>[m]</sup> 149 <sup>[r]</sup>	10.171111.2



45	31-1	131.2	383.1	14.4 <sup>[g]</sup>	24.8	103 <sup>[ij]</sup>	10 <sup>[ij]</sup>	10.171111.1
46	31-1	144.8	644.1	24.0 <sup>[f]</sup>	17.8	65 <sup>[ij]</sup>	18 <sup>[ij]</sup>	10.051211.1
47	34-1	88.7	447.0 <sup>[s]</sup>	_ <sup>[c]</sup>	16.6	_ <sup>[d]</sup>	-	25.051113.1a
48	34-1	121.1	447.0 <sup>[s]</sup>	_ <sup>[c]</sup>	21.3	_ <sup>[d]</sup>	-	25.051113.1b
49	34-1	150.1	447.0 <sup>[s]</sup>	_ <sup>[c]</sup>	25.1	_ <sup>[d]</sup>	-	25.051113.1c
50	35-1	121.7	508.1 <sup>[s]</sup>	_ <sup>[c]</sup>	19.3	_ <sup>[d]</sup>	-	23.231013.1a
51	35-1	142.8	508.1 <sup>[s]</sup>	_ <sup>[c]</sup>	21.9	_ <sup>[d]</sup>	-	23.231013.1b
52	35-1	182.1	508.1 <sup>[s]</sup>	_ <sup>[c]</sup>	26.4	_ <sup>[d]</sup>	-	23.231013.1c
53	35-1	182.1	603.7 <sup>[t]</sup>	_ <sup>[c]</sup>	23.2	_ <sup>[d]</sup>	-	23.231013.1d
54	35-1	123.9	491.2 <sup>[u]</sup>	_ <sup>[c]</sup>	20.1	_ <sup>[d]</sup>	-	23.231013.2
55	5-8	111.8	530.0	26.5 <sup>[e]</sup>	16.7	62 <sup>[ij]</sup>	31	33.250214.1
56	5-6	116.4	538.2	26.5 <sup>[e]</sup>	17.1	65 <sup>[ij]</sup>	11	36.220314.3
57	ent-5-5	106.0	480.5	24.8 <sup>[e]</sup>	17.3	65 <sup>[ij]</sup>	9	36.230314.1
58	5-4	110.5	519.6	29.4 <sup>[v]</sup>	16.8	57 <sup>[ij]</sup>	55	29.101213.1
59	ent-5-4	101.1	545.4	19.6 <sup>[v]</sup>	15.2	31 <sup>[w]</sup>	24 <sup>[w]</sup>	31.040214.1
60	5-8	107.7	606.6	22.9 <sup>[v]</sup>	14.6	22 <sup>[ij]</sup>	12	32.060214.1
61	ent-5-3	106.1	598.1	27.9 <sup>[v]</sup>	14.5	31 <sup>[x]</sup>	36 <sup>[x]</sup>	32.180214.2
62	5-6	105.0	577.0	25.0 <sup>[v]</sup>	14.9	36 <sup>[x]</sup>	25 <sup>[x]</sup>	37.260314.2
63	ent-5-4	112.2	534.2	25.8 <sup>[y]</sup>	16.7	61 <sup>[ij]</sup>	42	33.240214.2
64	5-7	103.5	488.4	27.6 <sup>[z]</sup>	16.7	48 <sup>[ij]</sup>	7	33.270214.1
65	5-7	106.4	466.9	23.9 <sup>[z]</sup>	17.8	73 <sup>[ij]</sup>	31	38.310314.1
66	5-7	112.9	490.2	23.7 <sup>[y]</sup>	18.0	81 <sup>[ij]</sup>	35	38.310314.2
67	ent-5-3	105.2	472.3	25.0 <sup>[aa]</sup>	17.5	63 <sup>[ij]</sup>	12	34.280214.1
68	ent-5-3	105.8	472.3	24.2 <sup>[ba]</sup>	17.6	70 <sup>[ij]</sup>	16	34.280214.2
69	5-7	109.5	497.5	21.4 <sup>[ba]</sup>	17.4	65 <sup>[ij]</sup>	23	37.280314.1
70	5-7	109.8	493.3	22.9 <sup>[aa]</sup>	17.5	85 <sup>[ij]</sup>	27	37.280314.1
71	ent-5-4	102.5	486.4	29.0 <sup>[ca]</sup>	16.6	34 <sup>[ij]</sup>	33	32.180214.1
72	5-8	110.7	513.9	27.1 <sup>[ca]</sup>	17.0	54 <sup>[ij]</sup>	26	33.240214.1
73	5-8	102.6	365.9	20.5 <sup>[da]</sup>	21.0	110 <sup>[ij]</sup>	35	35.180314.2
74	ent-5-3	101.4	441.5	18.8 <sup>[da]</sup>	18.1	84 <sup>[ij]</sup>	24	35.190314.1
75	5-4	112.0	533.1	35.5 <sup>[da]</sup>	16.5	88 <sup>[ea]</sup>	43 <sup>[ea]</sup>	27.041213.1
76	ent-5-2	104.1	470.0	23.2 <sup>[da]</sup>	17.4	102 <sup>[ea]</sup>	25 <sup>[ea]</sup>	27.061213.2
77	ent-5-2	106.0	584.2	17.3 <sup>[fa]</sup>	15.0	26 <sup>[ij]</sup>	5	35.180314.1
78	5-8	103.2	561.0	19.0 <sup>[fa]</sup>	15.1	47 <sup>[ij]</sup>	40	35.190314.2
79	5-4	115.3	491.1	34.3 <sup>[ga]</sup>	18.0	57 <sup>[ij]</sup>	4	13.020512.1
80	ent-5-2	134.6	573.4	38.8 <sup>[ga]</sup>	18.0	54 <sup>[ij]</sup>	6	13.080512.1
81	5-4	108.7	563.0	11.0 <sup>[ga]</sup>	15.9	_ <sup>[ha]</sup>	_ <sup>[ha]</sup>	_ <sup>[ha]</sup>
82	5-8	110.9	478.4	25.0 <sup>[ia]</sup>	18.1	100 <sup>[ij]</sup>	7	31.050214.2
83	ent-5-4	103.5	490.0	30.0 <sup>[ia]</sup>	16.6	46 <sup>[ij]</sup>	28	32.120214.1
84	ent-5-3	106.1	477.0	22.2 <sup>[ia]</sup>	17.5	57 <sup>[ij]</sup>	32	36.240314.2
85	5-6	106.2	473.9	28.3 <sup>[ia]</sup>	17.5	56 <sup>[ij]</sup>	16	36.240314.1
86	5-6	106.0	487.9	15.7 <sup>[ia]</sup>	17.4	80 <sup>[ij]</sup>	20	37.250314.1
87	ent-5-4	109.5	495.1	15.5 <sup>[ia]</sup>	17.7	80 <sup>[ij]</sup>	20	31.040214.2
88	ent-5-3	112.0	486.1	23.9 <sup>[ka]</sup>	18.0	75 <sup>[ij]</sup>	44	38.020414.1
89	5-7	110.5	478.1	25.5 <sup>[ka]</sup>	18.0	91 <sup>[ij]</sup>	43	38.020414.2
90	ent-5-4	114.2	478.4	22.4 <sup>[ka]</sup>	18.6	95 <sup>[ij]</sup>	46	35.110314.1
91	5-7	106.4	422.4	28.4 <sup>[ka]</sup>	19.1	96 <sup>[ij]</sup>	19	34.110314.1
92	5-5	138.3	632.1	8.0 <sup>[la]</sup>	17.8	151 <sup>[ma]</sup>	29 <sup>[ma]</sup>	-
93	5-5	110.1	521.0	12.0 <sup>[na]</sup>	17.1	66 <sup>[ij]</sup>	3	-
94	5-5	108.4	522.0	9.7 <sup>[oa]</sup>	16.9	70 <sup>[ij]</sup>	3	-

[a] Experiment-Nummer des zugehörigen CLIP- oder CLAP-HSQC-Experiments (wenn nicht anders angegeben bei 300 K durchgeführt). Zu Finden jeweils im NMR-Ordner der Laborjournal-Nummer (AK-XXX) des zugehörigen Polymers. [b] Der Labor-Code bezieht sich auf die handschriftlichen Aufzeichnungen des Autors der vorliegenden Dissertation und soll wie folgt verstanden werden. 08.210311.4 bedeutet, dass auf Seite 8, unter Punkt 4 des Datums 21.03.11 weitere Angaben zur Probe zu finden sind. [c] kein Analyt enthalten. [d] Koexistenz von isotroper und anisotroper Deuteriumsignalen. [e] (-)-Menthol. [f] (+)-IPC. [g] (-)-IPC. [h] (-)- $\alpha$ -Pinen. [i] (+)- $\alpha$ -Pinen. [j] Bei 300 K. [k] Bei 263 K. [l] Bei 303 K. [m] Bei 316 K. [n] Bei 288 K. [o] Bei 297 K. [p] Bei 274 K. [q] Bei 312 K. [r] Bei 285 K. [s] Anstelle von  $\text{CDCl}_3$  wurde das Polymer in DMSO gelöst. [t] Anstelle von  $\text{CDCl}_3$  wurde das Polymer in einer 5:1 (w/w)-Mischung von DMSO und  $\text{CDCl}_3$  gelöst. [u] Anstelle von  $\text{CDCl}_3$  wurde das Polymer in einer 1:1 (w/w)-Mischung von DMSO und  $\text{CDCl}_3$  gelöst. [v] 1,2,4,5-Di-O-isopropylidene- $\beta$ -D-fructopyranose. [w] Bei 310 K. [x] Bei 295 K. [y] (-)-Campher. [z] (+)-Campher. [aa] (+)-Carvon. [ba] (-)-Carvon. [ca] (-)-Perillaaldehyd. [da] (-)- $\beta$ -Caryophyllen. [ea] Bei 292 K. [fa] (-)-Perillaasäure. [ga] (-)-Strychnin. [ha] Probe wurde nicht vermessen, sondern als Testphase zu den Versuchen der Analyt-Rückgewinnung hergestellt. [ia] (-)-Nicotin. [ja] (-)-Cytisin. [ka] (-)-Sparteine. [la] 4*H*-Indenon-Derivat. [ma] Bei 293 K. [na] Chroman-2. [oa] Chroman-4.

### 6.6.1.2 Gele

Tabelle 6.6 Zusammensetzung der anisotropen SAG-Proben.

#	poly-72-co-poly-5-co-37-	Analyt	$\Delta\nu_Q^{[a]}$ [Hz]	ExpNr
1	4-1	(-)-IPC	74	7
2	4-1	(+)-IPC	72	3
3	4-1	(-)-IPC	79	14
4	4-1	(+)-IPC	77	10
5	4-3	(-)-IPC	68	4
6	4-3	(+)-IPC	71	8
7	4-5	(-)-IPC	71	7
8	4-5	(+)-IPC	86	3

[a] Quadrupolaufspaltung von THF- $d_8$  (-O- $CD_2CD_2$ -).

### 6.6.2 Protokoll zur Rückgewinnung der Analyten

Das Rückgewinnungsprotokoll wurde am Beispiel einer 15.9 %igen (w/w) LLC-Phase von (-)-Strychnin (-)-**21** erarbeitet (11 mg Strychnin; poly-5-4-81). Das NMR-Röhrchen wird hierzu vorsichtig in mehrere Fragmente zerstoßen und diese in einem Erlenmeyerkolben mit 40 mL THF gewaschen und die LLC-Phase verdünnt. Die Lösung wird in 350 mL MeOH eingetropft und die gesamte Mischung zentrifugiert. Die methanolische Lösung wird entnommen, die Zentrifugengläser und der Rückstand nochmals mit Methanol nachgewaschen. Die vereinigten Methanol-Lösungen werden durch Filtrieren von Polymer-Resten befreit und das Filterpapier oder die Glasfilter-Fritte auch nochmals mit MeOH gereinigt. Die vereinigten Lösungen (ca. 450 mL) werden am Rotationsverdampfer eingeeengt und außerdem das ausgefallene Polymer erneut gelöst und ein zweites Mal der beschriebenen Prozedur unterworfen um eventuell eingeschlossene Reste des Analyten zu befreien. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird der Rückstand mittels HPLC nochmals gereinigt. Es konnten so 8 mg des Analyten in hoher Reinheit rückgewonnen werden.



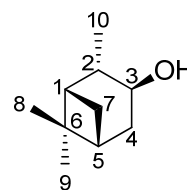
## 7 Anhang

### 7.1 NMR-Zuordnung der Analyten und extrahierte RDCs

#### 7.1.1 (+/-)-IPC 73

Tabelle 7.1 Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$ , sowie isotrope  $^1J_{CH}$ -Kopplungen für (+/-)-IPC.

		$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C1	H1	47.8	1.79	139.5
C2	H2	47.7	1.93	125.8
C3	H3	71.6	4.06	139.6
C4	H4s <sup>[a]</sup>	39.0	2.5	126.0
	H4a <sup>[a]</sup>		1.71	126.0
C5	H5	41.8	1.93	143.7
C6	-	38.2	-	-
C7	H7s <sup>[a]</sup>	34.4	2.37	135.4
	H7a <sup>[a]</sup>		1.04	136.0
C8	H8	27.7	1.21	123.0
C9	H9	23.7	0.91	124.6
C10	H10	20.7	1.13	124.4



(+)-IPC

(+)-73

[a] s bedeutet *syn* zur Dimethylmethylenbrücke, a bedeutet entsprechend *anti* zur Dimethylmethylenbrücke.

Tabelle 7.2 Kopplungen von (+)-IPC ((+)-73) in poly-5-1-8 bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}$ <sup>[a]</sup> [Hz]
C1	H1	139.5	157.6	9.0	
C2	H2	125.8	129.5	1.9	
C3	H3	139.6	152.4	6.4	
C4	H4s	126.0	152.1	13.1	
	H4a	126.0	117.8	-4.1	
C5	H5	143.7	110.8	-16.5	
C7	H7s	135.4	151.1	7.8	
	H7a	136.0	128.9	-3.6	
C8	H8	123.0	123.5	0.2	-0.06
C9	H9	124.6	118.7	-3.0	0.81
C10	H10	124.4	131.8	3.7	-1.01

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.3 Kopplungen von (-)-IPC ((-)-73) in poly-5-1-10 bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}$ <sup>[a]</sup> [Hz]
C1	H1	139.5	97.9	-20.8	
C2	H2	125.8	150.8	12.5	
C3	H3	139.6	159.4	9.9	
C4	H4s	126.0	119.4	-3.3	
	H4a	126.0	135.0	4.5	
C5	H5	143.7	125.1	-9.3	
C7	H7s	135.4	152.6	8.6	
	H7a	136.0	163.6	13.8	
C8	H8	123.0	118.8	-2.1	0.57
C9	H9	124.6	117.0	-3.8	1.04
C10	H10	124.4	127.8	1.7	-0.46

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.4 Kopplungen von (+)-IPC ((+)-**73**) in poly-**5-1-11** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	155.0	7.7	
C2	H2	125.8	128.6	1.4	
C3	H3	139.6	149.4	4.9	
C4	H4s	126.0	146.7	10.4	
	H4a	126.0	120.2	-2.9	
C5	H5	143.7	114.5	-14.6	
C7	H7s	135.4	149.1	6.8	
	H7a	136.0	132.3	-1.8	
C8	H8	123.0	122.9	0.0	0.01
C9	H9	124.6	119.5	-2.5	0.70
C10	H10	124.4	130.3	3.0	-0.81

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.5 Kopplungen von (+)-IPC (+)-**73** in poly-**5-1-12** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	155.6	8.0	
C2	H2	125.8	128.2	1.2	
C3	H3	139.6	148.6	4.5	
C4	H4s	126.0	145.6	9.8	
	H4a	126.0	121.1	-2.5	
C5	H5	143.7	113.6	-15.1	
C7	H7s	135.4	149.7	7.1	
	H7a	136.0	133.6	-1.2	
C8	H8	123.0	122.5	-0.2	0.06
C9	H9	124.6	119.5	-2.6	0.71
C10	H10	124.4	130.5	3.1	-0.83

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.6 Kopplungen von (-)-IPC ((-)-**73**) in poly-**5-1-13** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	77.0	-31.3	
C2	H2	125.8	158.0	16.1	
C3	H3	139.6	150.4	5.4	
C4	H4s	126.0	106.5	-9.8	
	H4a	126.0	137.8	5.9	
C5	H5	143.7	117.3	-13.2	
C7	H7s	135.4	153.0	8.8	
	H7a	136.0	195.0	29.5	
C8	H8	123.0	112.2	-5.4	1.47
C9	H9	124.6	120.9	-1.8	0.51
C10	H10	124.4	132.5	4.1	-1.10

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.7 Kopplungen von (+)-IPC (+)-**73** in poly-**5-2-14** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	160.2	10.3	
C2	H2	125.8	127.6	0.9	
C3	H3	139.6	147.0	3.7	
C4	H4s	126.0	147.6	10.8	
	H4a	126.0	121.2	-2.4	
C5	H5	143.7	104.7	-19.5	
C7	H7s	135.4	154.2	9.4	
	H7a	136.0	135.5	-0.3	
C8	H8	123.0	120.0	-2.3	0.62
C9	H9	124.6	121.1	-1.0	0.26
C10	H10	124.4	133.0	4.3	-1.17

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.8 Kopplungen von (-)-IPC ((-)-**73**) in poly-**ent-5-1-15** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	154.4	7.5	
C2	H2	125.8	127.9	1.0	
C3	H3	139.6	150.3	5.3	
C4	H4s	126.0	146.0	10.0	
	H4a	126.0	120.2	-2.9	
C5	H5	143.7	115.8	-14.0	
C7	H7s	135.4	149.1	6.9	
	H7a	136.0	132.3	-1.9	
C8	H8	123.0	119.7	-2.5	0.67
C9	H9	124.6	123.1	0.0	-0.01
C10	H10	124.4	130.6	3.1	-0.84

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.9 Kopplungen von (-)-IPC ((-)-**73**) in poly-**29-1-28** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	184.6	22.6	
C2	H2	125.8	117.8	-4.0	
C3	H3	139.6	152.7	6.6	
C4	H4s	126.0	192.2	33.1	
	H4a	126.0	98.3	-13.9	
C5	H5	143.7	128.4	-7.6	
C7	H7s	135.4	Nicht auswertbar/ Starke Kopplungen		
	H7a	136.0			
C8	H8	123.0	137.9	7.5	-2.03
C9	H9	124.6	115.5	-4.6	1.25
C10	H10	124.4	126.9	1.3	-0.34

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.10 Kopplungen von (+)-IPC ((+)-**73**) in poly-**29-1-29** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	140.6	0.5	
C2	H2	125.8	123.2	-1.3	
C3	H3	139.6	144.6	2.5	
C4	H4s	126.0	129.2	1.6	
	H4a	126.0	127.2	0.6	
C5	H5	143.7	150.0	3.2	
C7	H7s	135.4	Nicht auswertbar/ Starke Kopplungen		
	H7a	136.0			
C8	H8	123.0	141.0	9.0	-2.46
C9	H9	124.6	123.0	-0.8	0.22
C10	H10	124.4	123.0	-0.7	0.19

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.11 Kopplungen von (-)-IPC ((-)-**73**) in poly-**29-1-30** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	165.1	12.8	
C2	H2	125.8	121.5	-2.2	
C3	H3	139.6	149.1	4.8	
C4	H4s	126.0	165.1	19.6	
	H4a	126.0	110.1	-8.0	
C5	H5	143.7	132.2	-5.8	
C7	H7s	135.4	136.1	0.3	
	H7a	136.0	106.0	-15.0	
C8	H8	123.0	129.8	3.4	-0.93
C9	H9	124.6	119.4	-2.6	0.71
C10	H10	124.4	126.8	1.2	-0.33

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.12 Kopplungen von (+)-IPC ((+)-**73**) in poly-**31-1-42** bei 303 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	136.3	-1.6	
C2	H2	125.8	136.5	5.3	
C3	H3	139.6	154.3	7.4	
C4	H4s	126.0	138.6	6.3	
	H4a	126.0	129.4	1.7	
C5	H5	143.7	133.8	-4.9	
C7	H7s	135.4	133.5	-1.0	
	H7a	136.0	136.8	0.4	
C8	H8	123.0	126.5	1.8	-0.48
C9	H9	124.6	120.8	-1.9	0.52
C10	H10	124.4	124.6	0.1	-0.03

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.13 Kopplungen von (+)-IPC ((+)-**73**) in poly-**31-1-42** bei 316 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	140.1	0.3	
C2	H2	125.8	131.8	3.0	
C3	H3	139.6	143.4	1.9	
C4	H4s	126.0	126.9	0.4	
	H4a	126.0	134.7	4.3	
C5	H5	143.7	139.2	-2.3	
C7	H7s	135.4	128.3	-3.6	
	H7a	136.0	142.0	3.0	
C8	H8	123.0	126.0	1.5	-0.41
C9	H9	124.6	122.8	-0.9	0.25
C10	H10	124.4	124.0	-0.2	0.06

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.14 Kopplungen von (+)-IPC ((+)-**73**) in poly-**31-1-42** bei 288 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	126.3	-6.6	
C2	H2	125.8	144.5	9.3	
C3	H3	139.6	174.1	17.2	
C4	H4s	126.0	154.0	14.0	
	H4a	126.0	121.6	-2.2	
C5	H5	143.7	119.6	-12.1	
C7	H7s	135.4	144.8	4.7	
	H7a	136.0	130.2	-2.9	
C8	H8	123.0	127.5	2.3	-0.62
C9	H9	124.6	112.3	-6.2	1.70
C10	H10	124.4	125.6	0.6	-0.16

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.15 Kopplungen von (+)-IPC ((+)-**73**) in poly-**31-1-42** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	133.9	-2.8	
C2	H2	125.8	137.0	5.6	
C3	H3	139.6	158.3	9.3	
C4	H4s	126.0	141.4	7.7	
	H4a	126.0	128.2	1.1	
C5	H5	143.7	131.8	-5.9	
C7	H7s	135.4	135.5	0.0	
	H7a	136.0	134.5	-0.8	
C8	H8	123.0	127.0	2.0	-0.54
C9	H9	124.6	117.4	-3.6	0.99
C10	H10	124.4	124.8	0.2	-0.05

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.16 Kopplungen von (-)-IPC ((-)-**73**) in poly-**31-1-43** bei 297 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	154.8	7.7	
C2	H2	125.8	141.2	7.7	
C3	H3	139.6	146.2	3.3	
C4	H4s	126.0	172.5	23.3	
	H4a	126.0	108.8	-8.6	
C5	H5	143.7	124.4	-9.6	
C7	H7s	135.4	130.3	-2.5	
	H7a	136.0	126.6	-4.7	
C8	H8	123.0	127.5	2.3	-0.61
C9	H9	124.6	117.8	-3.4	0.94
C10	H10	124.4	129.1	2.3	-0.64

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.17 Kopplungen von (-)-IPC ((-)-**73**) in poly-**31-1-43** bei 312 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	148.4	4.4	
C2	H2	125.8	143.2	8.7	
C3	H3	139.6	127.7	-5.9	
C4	H4s	126.0	147.5	10.8	
	H4a	126.0	119.3	-3.4	
C5	H5	143.7	145.9	1.1	
C7	H7s	135.4	114.1	-10.7	
	H7a	136.0	141.1	2.5	
C8	H8	123.0	127.0	2.0	-0.54
C9	H9	124.6	124.7	0.0	-0.01
C10	H10	124.4	128.2	1.9	-0.52

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.18 Kopplungen von (-)-IPC ((-)-**73**) in poly-**31-1-43** bei 274 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	159.5	10.0	
C2	H2	125.8	120.2	-2.8	
C3	H3	139.6	159.3	9.9	
C4	H4s	126.0	187.0	30.5	
	H4a	126.0	103.9	-11.1	
C5	H5	143.7	114.6	-14.6	
C7	H7s	135.4	146.6	5.6	
	H7a	136.0	118.4	-8.8	
C8	H8	123.0	125.2	1.1	-0.30
C9	H9	124.6	113.0	-5.8	1.59
C10	H10	124.4	134.4	5.0	-1.36

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.19 Kopplungen von (-)-IPC ((-)-**73**) in poly-**31-1-44** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	153.3	6.9	
C2	H2	125.8	135.8	5.0	
C3	H3	139.6	151.6	6.0	
C4	H4s	126.0	164.0	19.0	
	H4a	126.0	110.8	-7.6	
C5	H5	143.7	123.4	-10.2	
C7	H7s	135.4	137.8	1.2	
	H7a	136.0	126.3	-4.8	
C8	H8	123.0	127.4	2.2	-0.59
C9	H9	124.6	118.2	-3.2	0.89
C10	H10	124.4	130.3	3.0	-0.81

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.20 Kopplungen von (-)-IPC ((-)-**73**) in poly-**31-1-45** bei 316 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	144.9	2.7	
C2	H2	125.8	135.2	4.7	
C3	H3	139.6	134.2	-2.7	
C4	H4s	126.0	136.9	5.5	
	H4a	126.0	123.3	-1.3	
C5	H5	143.7	143.9	0.1	
C7	H7s	135.4	124.4	-5.5	
	H7a	136.0	140.4	2.2	
C8	H8	123.0	126.3	1.7	-0.46
C9	H9	124.6	123.9	-0.3	0.09
C10	H10	124.4	126.9	1.2	-0.34

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.21 Kopplungen von (+)-IPC ((+)-**73**) in poly-**31-1-46** bei 285 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	161.7	11.1	
C2	H2	125.8	135.3	4.8	
C3	H3	139.6	157.4	8.9	
C4	H4s	126.0	180.0	27.0	
	H4a	126.0	100.5	-12.8	
C5	H5	143.7	111.4	-16.2	
C7	H7s	135.4	144.3	4.4	
	H7a	136.0	120.9	-7.6	
C8	H8	123.0	127.6	2.3	-0.63
C9	H9	124.6	116.4	-4.1	1.13
C10	H10	124.4	134.6	5.1	-1.40

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.22 Kopplungen von (-)-IPC ((-)-**73**) in poly-**31-1-45** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	161.1	10.8	
C2	H2	125.8	142.5	8.3	
C3	H3	139.6	159.3	9.8	
C4	H4s	126.0	185.5	29.7	
	H4a	126.0	100.8	-12.6	
C5	H5	143.7	109.7	-17.0	
C7	H7s	135.4	139.1	1.8	
	H7a	136.0	108.5	-13.8	
C8	H8	123.0	129.2	3.1	-0.85
C9	H9	124.6	112.8	-5.9	1.63
C10	H10	124.4	132.6	4.1	-1.12

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.24 Kopplungen von (-)-IPC ((-)-**73**) in cl-**72-co-poly-5-co-37-4-1-1** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	126.6	-6.5	
C2	H2	125.8	137.2	5.7	
C3	H3	139.6	155.7	8.1	
C4	H4s	126.0	132.8	3.4	
	H4a	126.0	140.0	7.0	
C5	H5	143.7	146.8	1.6	
C7	H7s	135.4	116.1	-9.6	
	H7a	136.0	135.5	-0.3	
C8	H8	123.0	131.5	4.3	-1.16
C9	H9	124.6	117.5	-3.6	0.98
C10	H10	124.4	118.2	-3.1	0.84

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.26 Kopplungen von (-)-IPC ((-)-**73**) in cl-**72-co-poly-5-co-37-4-1-3** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	127.1	-6.2	
C2	H2	125.8	142.1	8.2	
C3	H3	139.6	158.3	9.4	
C4	H4s	126.0	135.3	4.6	
	H4a	126.0	139.1	6.6	
C5	H5	143.7	146.1	1.2	
C7	H7s	135.4	116.3	-9.6	
	H7a	136.0	135.3	-0.4	
C8	H8	123.0	132.0	4.5	-1.23
C9	H9	124.6	117.2	-3.7	1.02
C10	H10	124.4	119.1	-2.7	0.72

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.23 Kopplungen von (+)-IPC ((+)-**73**) in poly-**31-1-46** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	129.4	-5.1	
C2	H2	125.8	147.5	10.9	
C3	H3	139.6	170.3	15.4	
C4	H4s	126.0	151.2	12.6	
	H4a	126.0	129.4	1.7	
C5	H5	143.7	121.7	-11.0	
C7	H7s	135.4	134.2	-0.6	
	H7a	136.0	135.7	-0.2	
C8	H8	123.0	129.5	3.2	-0.88
C9	H9	124.6	112.7	-6.0	1.64
C10	H10	124.4	124.6	0.1	-0.03

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.25 Kopplungen von (+)-IPC ((+)-**73**) in cl-**72-co-poly-5-co-37-4-1-2** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	126.3	-6.6	
C2	H2	125.8	140.9	7.6	
C3	H3	139.6	153.7	7.0	
C4	H4s	126.0	136.4	5.2	
	H4a	126.0	134.5	4.2	
C5	H5	143.7	147.1	1.7	
C7	H7s	135.4	115.8	-9.8	
	H7a	136.0	135.6	-0.2	
C8	H8	123.0	130.9	4.0	-1.08
C9	H9	124.6	118.2	-3.2	0.88
C10	H10	124.4	119.3	-2.6	0.70

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.27 Kopplungen von (+)-IPC ((+)-**73**) in cl-**72-co-poly-5-co-37-4-1-4** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	126.2	-6.7	
C2	H2	125.8	142.8	8.5	
C3	H3	139.6	157.7	9.1	
C4	H4s	126.0	138.8	6.4	
	H4a	126.0	137.1	5.5	
C5	H5	143.7	146.5	1.4	
C7	H7s	135.4	116.1	-9.6	
	H7a	136.0	135.9	-0.1	
C8	H8	123.0	131.9	4.5	-1.22
C9	H9	124.6	117.6	-3.5	0.96
C10	H10	124.4	119.7	-2.3	0.64

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.28 Kopplungen von (-)-IPC ((-)-**73**) in cl-**72**-co-poly-**5**-co-**37**-4-3-5 bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	128.6	-5.4	
C2	H2	125.8	137.6	5.9	
C3	H3	139.6	153.1	6.7	
C4	H4s	126.0	131.1	2.5	
	H4a	126.0	139.1	6.6	
C5	H5	143.7	145.6	1.0	
C7	H7s	135.4	117.2	-9.1	
	H7a	136.0	137.2	0.6	
C8	H8	123.0	130.9	3.9	-1.08
C9	H9	124.6	119.0	-2.8	0.77
C10	H10	124.4	118.9	-2.7	0.75

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.30 Kopplungen von (-)-IPC ((-)-**73**) in cl-**72**-co-poly-**5**-co-**37**-4-5-7 bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	124.1	-7.7	
C2	H2	125.8	139.3	6.8	
C3	H3	139.6	154.4	7.4	
C4	H4s	126.0	135.1	4.6	
	H4a	126.0	134.6	4.3	
C5	H5	143.7	148.3	2.3	
C7	H7s	135.4	112.5	-11.5	
	H7a	136.0	138.0	1.0	
C8	H8	123.0	131.6	4.3	-1.17
C9	H9	124.6	116.4	-4.1	1.13
C10	H10	124.4	116.5	-4.0	1.08

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.29 Kopplungen von (+)-IPC ((+)-**73**) in cl-**72**-co-poly-**5**-co-**37**-4-3-6 bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	124.5	-7.5	
C2	H2	125.8	140.9	7.6	
C3	H3	139.6	154.9	7.7	
C4	H4s	126.0	137.4	5.7	
	H4a	126.0	134.7	4.4	
C5	H5	143.7	144.4	0.4	
C7	H7s	135.4	117.0	-9.2	
	H7a	136.0	136.1	0.0	
C8	H8	123.0	131.5	4.3	-1.16
C9	H9	124.6	117.8	-3.4	0.93
C10	H10	124.4	120.1	-2.2	0.59

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.31 Kopplungen von (+)-IPC ((+)-**73**) in cl-**72**-co-poly-**5**-co-**37**-4-5-8 bei 300 K.

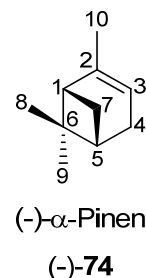
		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	139.5	127.2	-6.2	
C2	H2	125.8	133.8	4.0	
C3	H3	139.6	152.1	6.3	
C4	H4s	126.0	128.2	1.1	
	H4a	126.0	137.5	5.8	
C5	H5	143.7	147.5	1.9	
C7	H7s	135.4	114.0	-10.7	
	H7a	136.0	136.0	0.0	
C8	H8	123.0	129.7	3.4	-0.91
C9	H9	124.6	117.0	-3.8	1.04
C10	H10	124.4	115.1	-4.7	1.27

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

## 7.1.2 (+/-)- $\alpha$ -Pinen 74

Tabelle 7.32 Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$ , sowie isotrope  $^1J_{CH}$ -Kopplungen für (+/-)- $\alpha$ -Pinen.

		$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C1	H1	47.2	1.93	143.6
C2	H2	144.6	-	-
C3	H3	116.2	5.18	157.1
C4	H4s <sup>[a]</sup>	31.4	2.18	126.2
	H4a <sup>[a]</sup>		2.22	127
C5	H5	40.92	2.07	142.2
C6	H6	38.1	-	-
C7	H7s <sup>[a]</sup>	31.6	2.33	135.5
	H7a <sup>[a]</sup>		1.16	140.3
C8	C6	26.5	1.27	124.4
C9	C6	20.9	0.84	123.9
C10	C2	23.1	1.65	125.4



[a] s bedeutet *syn* zur Dimethylmethylenbrücke, a bedeutet *anti* zur Dimethylmethylenbrücke.

Tabelle 7.33 Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen ((-)-74) in poly-ent-5-3-16 bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}$ <sup>[a]</sup> [Hz]
C1	H1	143.6	127.5	-8.1	
C3	H3	157.1	146.1	-5.5	
C4	H4s	126.2	130.4	2.1	
	H4a	127.0	131.6	2.3	
C5	H5	142.2	143.2	0.5	
C7	H7s	135.5	126.5	-4.5	
	H7a	140.3	147.3	3.5	
C8	C6	124.4	127	1.3	-0.35
C9	C6	123.9	119.9	-2.0	0.55
C10	C2	125.4	124.5	-0.5	0.12

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.35 Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen ((-)-74) in poly-5-4-18 bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}$ <sup>[a]</sup> [Hz]
C1	H1	143.6	127.4	-8.1	
C3	H3	157.1	147.9	-4.6	
C4	H4s	126.2	130.8	2.3	
	H4a	127.0	130.0	1.5	
C5	H5	142.2	144.1	1.0	
C7	H7s	135.5	128.4	-3.6	
	H7a	140.3	147.8	3.8	
C8	C6	124.4	126.8	1.2	-0.32
C9	C6	123.9	120.6	-1.7	0.45
C10	C2	125.4	127.7	1.2	0.08

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.34 Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen ((-)-74) in poly-5-6-17 bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}$ <sup>[a]</sup> [Hz]
C1	H1	143.6	129.1	-7.3	
C3	H3	157.1	150.3	-3.4	
C4	H4s	126.2	126.7	0.3	
	H4a	127.0	133.3	3.2	
C5	H5	142.2	141.6	-0.3	
C7	H7s	135.5	131.4	-2.1	
	H7a	140.3	145.4	2.6	
C8	C6	124.4	126.2	0.9	-0.25
C9	C6	123.9	120.2	-1.9	0.50
C10	C2	125.4	125.3	-0.05	0.01

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.36 Kopplungen von (+)- $\alpha$ -Pinen ((+)-74) in poly-5-4-19 bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}$ <sup>[a]</sup> [Hz]
C1	H1	143.6	125.0	-9.3	
C3	H3	157.1	150.2	-3.5	
C4	H4s	126.2	133.1	3.4	
	H4a	127.0	126.4	-0.3	
C5	H5	142.2	142.6	0.2	
C7	H7s	135.5	131.3	-2.1	
	H7a	140.3	148.2	3.9	
C8	C6	124.4	126.1	0.9	-0.23
C9	C6	123.9	120.0	-2.0	0.53
C10	C2	125.4	125.4	0.0	0.00

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.37 Kopplungen von (+)- $\alpha$ -Pinen ((+)-**74**) in poly-**28-1-23** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C1	H1	143.6	130.0	-6.8	
C3	H3	157.1	142.8	-7.1	
C4	H4s	126.2	133.4	3.6	
	H4a	127.0	135.7	4.3	
C5	H5	142.2	138.7	-1.8	
C7	H7s	135.5	125.3	-5.1	
	H7a	140.3	146.0	2.8	
C8	C6	124.4	128.6	2.1	-0.57
C9	C6	123.9	118.5	-2.7	0.74
C10	C2	125.4	125.8	0.2	-0.05

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.38 Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen ((-)-**74**) in poly-**28-1-24** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C1	H1	143.6	130.0	-6.8	
C3	H3	157.1	148.4	-4.3	
C4	H4s	126.2	124.5	-0.9	
	H4a	127.0	138.2	5.6	
C5	H5	142.2	140.1	-1.1	
C7	H7s	135.5	132.9	-1.3	
	H7a	140.3	139.8	-0.3	
C8	C6	124.4	127.6	1.6	-0.44
C9	C6	123.9	117.9	-3.0	0.82
C10	C2	125.4	125.5	0.0	-0.01

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.39 Kopplungen von (+)- $\alpha$ -Pinen ((+)-**74**) in poly-**28-1-25** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C1	H1	143.6	134.6	-4.5	
C3	H3	157.1	146.8	-5.1	
C4	H4s	126.2	131.8	2.8	
	H4a	127.0	134.3	3.7	
C5	H5	142.2	138.6	-1.8	
C7	H7s	135.5	128.3	-3.6	
	H7a	140.3	144.4	2.1	
C8	C6	124.4	127.4	-1.5	-0.41
C9	C6	123.9	119.9	2.0	0.55
C10	C2	125.4	125.9	-0.3	-0.07

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.40 Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen ((-)-**74**) in poly-**28-1-26** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C1	H1	143.6	134.4	-4.6	
C3	H3	157.1	149.6	-3.8	
C4	H4s	126.2	127.0	0.4	
	H4a	127.0	135.5	4.3	
C5	H5	142.2	139.9	-1.1	
C7	H7s	135.5	132.4	-1.6	
	H7a	140.3	140.7	0.2	
C8	C6	124.4	127.0	1.3	-0.35
C9	C6	123.9	119.7	-2.1	0.57
C10	C2	125.4	125.7	0.1	-0.04

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.41 Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen ((-)-**74**) in poly-**29-1-33** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C1	H1	143.6	129.4	-7.1	
C3	H3	157.1	148.0	-4.6	
C4	H4s	126.2	136.9	5.4	
	H4a	127.0	123.1	-2.0	
C5	H5	142.2	144.6	1.2	
C7	H7s	135.5	126.0	-4.8	
	H7a	140.3	149.9	4.8	
C8	C6	124.4	126.1	0.8	-0.23
C9	C6	123.9	121.9	-1.0	0.27
C10	C2	125.4	124.3	-0.6	0.15

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.42 Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen ((-)-**74**) in poly-**29-1-33** bei 263 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C1	H1	143.6	123.2	-10.2	
C3	H3	157.1	148.6	-4.3	
C4	H4s	126.2	139.7	6.7	
	H4a	127.0	118.6	-4.2	
C5	H5	142.2	146.0	1.9	
C7	H7s	135.5	125.7	-4.9	
	H7a	140.3	156.0	7.8	
C8	C6	124.4	125.7	0.6	-0.18
C9	C6	123.9	122.4	-0.8	0.20
C10	C2	125.4	124.7	-0.4	0.10

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.



Tabelle 7.43 Kopplungen von (+)- $\alpha$ -Pinen ((+)-**74**) in poly-**29-1-34** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	143.6	130.6	-6.5	
C3	H3	157.1	155.4	-0.8	
C4	H4s	126.2	120.1	-3.1	
	H4a	127.0	136.8	4.9	
C5	H5	142.2	141.1	-0.5	
C7	H7s	135.5	134.0	-0.8	
	H7a	140.3	146.8	3.3	
C8	C6	124.4	124.6	0.1	-0.03
C9	C6	123.9	121.4	-1.3	0.34
C10	C2	125.4	125.8	0.2	-0.05

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.44 Kopplungen von (+)- $\alpha$ -Pinen ((+)-**74**) in poly-**29-1-34** bei 263 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	143.6	125.4	-9.1	
C3	H3	157.1	155.4	-0.8	
C4	H4s	126.2	118.9	-3.7	
	H4a	127.0	136.4	4.7	
C5	H5	142.2	143.1	0.5	
C7	H7s	135.5	132.6	-1.5	
	H7a	140.3	153.4	6.6	
C8	C6	124.4	124.3	-0.1	0.01
C9	C6	123.9	122.4	-0.8	0.20
C10	C2	125.4	125.6	0.1	-0.03

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.45 Kopplungen von (+)- $\alpha$ -Pinen ((+)-**74**) in poly-**29-1-31** bei 263 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	143.6	127.1	-8.3	
C3	H3	157.1	155.4	-0.8	
C4	H4s	126.2	119.7	-3.3	
	H4a	127.0	135.7	4.3	
C5	H5	142.2	143.3	0.6	
C7	H7s	135.5	132.8	-1.3	
	H7a	140.3	151.6	5.6	
C8	C6	124.4	124.3	-0.1	0.01
C9	C6	123.9	122.6	-0.7	0.18
C10	C2	125.4	125.8	0.2	-0.05

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.46 Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen ((-)-**74**) in poly-**29-1-32** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	143.6	130.2	-6.7	
C3	H3	157.1	148.4	-4.3	
C4	H4s	126.2	137.3	5.6	
	H4a	127.0	122.8	-2.1	
C5	H5	142.2	144.5	1.2	
C7	H7s	135.5	126.2	-4.7	
	H7a	140.3	149.7	4.7	
C8	C6	124.4	125.9	0.8	-0.20
C9	C6	123.9	122.1	-0.9	0.25
C10	C2	125.4	124.4	-0.5	0.14

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

Tabelle 7.47 Kopplungen von (-)- $\alpha$ -Pinen ((-)-**74**) in poly-**29-1-32** bei 263 K.

		$^1J_{CH}$	$^1T_{CH}$	$^1D_{CH}$	$^1D_{CC}^{[a]}$
		[Hz]	[Hz]	[Hz]	[Hz]
C1	H1	143.6	124.3	-9.7	
C3	H3	157.1	149.2	-4.0	
C4	H4s	126.2	139.6	6.7	
	H4a	127.0	118.2	-4.4	
C5	H5	142.2	145.9	1.9	
C7	H7s	135.5	126.1	-4.7	
	H7a	140.3			
C8	C6	124.4			
C9	C6	123.9	124.0	0.1	0.01
C10	C2	125.4			

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet.

### 7.1.3 (-)-Menthol 75

Tabelle 7.48 Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$ , sowie isotrope  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen für (+/-)-Menthol.

		$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]
C1	H1	31.7	1.39	124.7
C2	H2a	45.2	0.95	124.0
	H2e		1.94	127.4
C3	H3	71.6	3.38	138.9
C4	H4	50.2	1.09	122.7
C5	H5a	23.3	0.95	122.0
	H5e		1.58	127.8
C6	H6e	34.6	1.64	126.5
	H6a		0.83	122.9
C7	H7	22.3	0.89	124.7
C8	H8	25.9	2.15	126.0
C10	H10	21.1	0.91	124.2
C9	H9	16.2	0.79	123.6

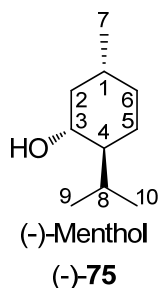


Tabelle 7.49 Kopplungen von (-)-Menthol ((-)-75) in poly-ent-5-3-6 bei 300 K.

		$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1T_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CC}}^{[a]}$ [Hz]
C1	H1	124.7	166.8	21.1	
C2	H2a	124.0	161.9	19.0	
	H2e	127.4	121.8	-2.8	
C3	H3	138.9	179.8	20.5	
C4	H4	122.7	163.7	20.5	
C5	H5a	122.0	154.2	16.1	
	H5e	127.8	129.4	0.8	
C6	H6e	126.5	151.7	12.6	
	H6a	122.9	161.5	19.3	
C7	H7	124.7	144.9	10.1	-2.77
C8	H8	126.0	146.4	10.2	
C10	H10	124.2	125.5	0.6	-0.18
C9	H9	123.6	112.5	-5.6	1.51

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.50 Kopplungen von (-)-Menthol ((-)-75) in poly-5-8-55 bei 300 K.

		$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1T_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CC}}^{[a]}$ [Hz]
C1	H1	124.7	158.3	16.8	
C2	H2a	124.0	155.9	15.95	
	H2e	127.4	117.7	-4.85	
C3	H3	138.9	176.3	18.7	
C4	H4	122.7	149.7	13.5	
C5	H5a	122.0	148.9	13.45	
	H5e	127.8	121.5	-3.15	
C6	H6e	126.5	143.6	8.55	
	H6a	122.9	159.5	18.3	
C7	H7	124.7	139.2	7.2	-1.99
C8	H8	126.0	146.7	10.35	
C10	H10	124.2	126.1	0.9	-0.26
C9	H9	123.6	118.5	-2.6	0.69

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.51 Kopplungen von (-)-Menthol ((-)-**75**) in poly-*ent*-**5-5-57** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C1	H1	124.7	167.3	21.3	
C2	H2a	124.0	166.3	21.2	
	H2e	127.4	120.0	-3.7	
C3	H3	138.9	182.3	21.7	
C4	H4	122.7	168.6	23.0	
C5	H5a	122.0	155.5	16.8	
	H5e	127.8	128.1	0.1	
C6	H6e	126.5	149.6	11.6	
	H6a	122.9	168.1	22.6	
C7	H7	124.7	143.5	9.4	-2.58
C8	H8	126.0	143.4	8.7	
C10	H10	124.2	124.4	0.1	-0.03
C9	H9	123.6	108.1	-7.8	2.11

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.52 Kopplungen von (-)-Menthol ((-)-**75**) in poly-**5-6-56** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C1	H1	124.7	167.7	21.5	
C2	H2a	124.0	167.0	21.5	
	H2e	127.4	113.5	-7.0	
C3	H3	138.9	189.7	25.4	
C4	H4	122.7	172.1	24.7	
C5	H5a	122.0	158.7	18.4	
	H5e	127.8	120.7	-3.6	
C6	H6e	126.5	145.6	9.6	
	H6a	122.9	173.9	25.5	
C7	H7	124.7	141.4	8.4	-2.29
C8	H8	126.0	147.9	11.0	
C10	H10	124.2	126.8	1.3	-0.35
C9	H9	123.6	112.8	-5.4	1.47

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

### 7.1.4 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-β-D-fructopyranose 76

Tabelle 7.53 Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$ , sowie isotrope  $^1J_{CH}$ -Kopplungen für 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-β-D-fructopyranose.

		$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C9	H9	26.1	1.35	126.4
C12	H12	26.4	1.50	126.9
C11	H11	26.5	1.43	126.9
C8	H8	28.0	1.52	126.9
C5	H5B	60.8	4.10	143.8
	H5A		3.99	149.0
C2	H2	70.5	3.65	147.6
C6	H6B	72.4	4.17	149.6
	H6A		3.99	150.6
C4	H4	73.4	4.20	148.1
C3	H3	77.4	4.13	152.1
C1		104.6	-	-
C10		109.5	-	-
C11		112.0	-	-

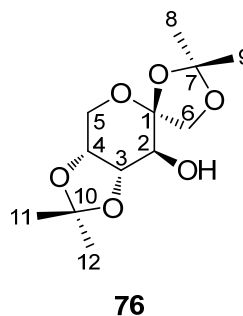


Tabelle 7.54 Kopplungen von 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-β-D-fructopyranose. (**76**) in poly-*ent*-5-4-59 bei 310 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C9	C7	126.4	127.5	0.6	-0.15
C12	C10	126.9	Signalüberlagerung		
C11	C10	126.9			
C8	C7	126.9	125.7	-0.6	0.16
C5	H5B	143.8	135.8	-4.0	
C5	H5A	149.0	158.0	4.5	
C2	H2	147.6	154.6	3.5	
C6	H6B	149.6	138.3	-5.7	
	H6A	150.6	163.8	6.6	
C4	H4	148.1	164.6	8.3	
C3	H3	152.1	151.8	-0.2	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.55 Kopplungen von 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-β-D-fructopyranose. (**76**) in poly-5-8-60 bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C9	C7	126.4	125.5	-0.4	0.12
C12	C10	126.9	Signalüberlagerung		
C11	C10	126.9			
C8	C7	126.9	131.9	2.5	-0.69
C5	H5B	143.8	150.7	3.5	
C5	H5A	149.0	139.4	-4.8	
C2	H2	147.6	155.0	3.7	
C6	H6B	149.6	152.1	1.3	
	H6A	150.6	148.1	-1.3	
C4	H4	148.1	167.5	9.7	
C3	H3	152.1	153.3	0.6	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.56 Kopplungen von 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden- $\beta$ -D-fructopyranose. (**76**) in poly-*ent*-**5-3-61** bei 295 K.

		$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1T_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CC}}^{[a]}$ [Hz]
C9	C7	126.4	128.2	0.9	-0.25
C12	C10	126.9	Signalüberlagerung		
C11	C10	126.9			
C8	C7	126.9	123.0	-1.9	0.53
C5	H5B	143.8	140.5	-1.7	
C5	H5A	149.0	159.0	5.0	
C2	H2	147.6	161.7	7.1	
C6	H6B	149.6	130.9	-9.3	
	H6A	150.6	171.9	10.7	
C4	H4	148.1	181.3	16.6	
C3	H3	152.1	153.2	0.5	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.57 Kopplungen von 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden- $\beta$ -D-fructopyranose. (**76**) in poly-**5-6-62** bei 295 K.

		$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1T_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CC}}^{[a]}$ [Hz]
C9	C7	126.4	124.7	-0.9	0.23
C12	C10	126.9	Signalüberlagerung		
C11	C10	126.9			
C8	C7	126.9	131.9	2.5	-0.69
C5	H5B	143.8	156.1	6.1	
C5	H5A	149.0	129.5	-9.8	
C2	H2	147.6	162.2	7.3	
C6	H6B	149.6	163.6	7.0	
	H6A	150.6	146.2	-2.2	
C4	H4	148.1	185.9	18.9	
C3	H3	152.1	155.4	1.7	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

### 7.1.5 (+/-)-Campher 77

Tabelle 7.58 Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$ , sowie isotrope  $^1J_{CH}$ -Kopplungen für Campher **77**.

		$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C1	-	219.7	-	-
C2	-	46.9	-	-
C3	H3C	30.1	1.66	134.1
	H3T		1.39	133.4
C4	H4C	27.2	1.93	131.4
	H4T		1.31	133.6
C5	H5	43.2	2.07	142.7
C6	H6C	43.6	2.32	130.0
C6	H6T		1.82	133.1
C7	-	57.8		
C8	H8	19.9	0.81	124.9
C9	H9	19.3	0.94	125.1
C10	H10	9.3	0.89	126.0

Der Index C bedeutet *cis*-ständig zur Dimethyl-Metylenbrücke, Index T *trans*-ständig.

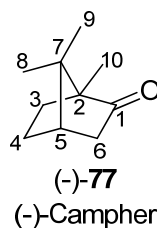


Tabelle 7.59 Kopplungen von (-)-Campher ((-)-**77**) in poly-**ent-5-4-63** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C3	H3C	134.1	138.2	2.1	
	H3T	133.4	143.6	5.1	
C4	H4C	131.4	149.1	8.8	
	H4T	133.6	129.6	-2.0	
C5	H5	142.7	141.7	-0.5	
C6	H6C	130.0	123.4	-3.3	
	H6T	133.1	129.0	-2.1	
C8	H8	124.9	127.3	1.2	-0.32
C9	H9	125.1	119.9	-2.6	0.71
C10	H10	126.0	129.5	1.8	-0.49

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.60 Kopplungen von (+)-Campher ((+)-**77**) in poly-**5-7-64** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C3	H3C	134.1	137.4	1.7	
	H3T	133.4	140.5	3.6	
C4	H4C	131.4	146.7	7.6	
	H4T	133.6	130.7	-1.5	
C5	H5	142.7	141.0	-0.8	
C6	H6C	130.0	124.3	-2.9	
	H6T	133.1	130.5	-1.3	
C8	H8	124.9	126.4	0.8	-0.20
C9	H9	125.1	121.3	-1.9	0.52
C10	H10	126.0	128.3	1.2	-0.32

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.61 Kopplungen von (+)-Campher ((+)-**77**) in poly-**5-7-65** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C3	H3C	134.1	134.6	0.3	
	H3T	133.4	140.3	3.5	
C4	H4C	131.4	153.1	10.9	
	H4T	133.6	130.2	-1.7	
C5	H5	142.7	140.8	-0.9	
C6	H6C	130.0	120.5	-4.8	
	H6T	133.1	129.1	-2.0	
C8	H8	124.9	127.3	1.2	-0.32
C9	H9	125.1	119.2	-3.0	0.80
C10	H10	126.0	129.8	1.9	-0.54

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.62 Kopplungen von (-)-Campher ((-)-**77**) in poly-**5-7-66** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C3	H3C	134.1	135.3	0.6	
	H3T	133.4	138.7	2.6	
C4	H4C	131.4	155.0	11.8	
	H4T	133.6	128.7	-2.5	
C5	H5	142.7	141.8	-0.4	
C6	H6C	130.0	120.5	-4.8	
	H6T	133.1	126.8	-3.2	
C8	H8	124.9	128.4	1.8	-0.47
C9	H9	125.1	118.0	-3.6	0.97
C10	H10	126.0	131.0	2.5	-0.71

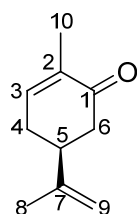
[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

## 7.1.6 (+/-)-Carvon 78

Tabelle 7.63 Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$ , sowie isotrope  $^1J_{CH}$ -Kopplungen für Carvon 78.

		$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C1	-	199.9	-	
C2	-	135.5	-	
C3	H3	144.7	6.74	155,7
4C	H4B	31.3	2.42	130,5
	H4A		2.27	126,2
5C	H5	42.6	2.67	126,8
6C	H6B	43.2	2.56	133,9
	H6A		2.33	123,6
7C	-	146.8	-	-
8C	H8	20.6	1.73	126,0
9C	H9C	110.5	4.79	156,1
	H9T		4.74	154,6
10C	H10	15.8	1.77	127,7

Der Index A bedeutet, dass das entsprechende Proton trans zu H5 steht.



(+)-78  
(+)-Carvon

Tabelle 7.64 Kopplungen von (+)-Carvon ((+)-78) in poly-ent-5-3-67 bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C3	H3	155.7	137.8	-8.9	
C4	H4B	130.6	145.3	7.4	
	H4A	126.1	130.7	2.3	
C5	H5	125.4	129.1	1.8	
C6	H6B	133.9	120.7	-6.6	
	H6A	123.6	124.8	0.6	
C8	C7	125.9	128.8	1.5	-0.41
C9	H9C	156.1	152.3	-1.9	
	H9T	154.6	144.6	-5.0	
C10	C2	127.6	128.5	0.5	-0.13

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.65 Kopplungen von (-)-Carvon ((-)-78) in poly-ent-5-3-68 bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C3	H3	155.7	127.1	-14.3	
C4	H4B	130.6	139.9	4.7	
	H4A	126.1	137.5	5.7	
C5	H5	125.4	135.1	4.8	
C6	H6B	133.9	115.5	-9.2	
	H6A	123.6	129.4	2.9	
C8	C7	125.9	128.3	1.2	-0.34
C9	H9C	156.1	149.3	-3.4	
	H9T	154.6	145.4	-4.6	
C10	C2	127.6	128.7	0.5	-0.16

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.66 Kopplungen von (-)-Carvon ((-)-78) in poly-5-7-69 bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C3	H3	155.7	137.3	-9.2	
C4	H4B	130.6	145.3	7.4	
	H4A	126.1	130.4	2.2	
C5	H5	125.4	128.3	1.5	
C6	H6B	133.9	119.1	-7.4	
	H6A	123.6	123.0	-0.3	
C8	C7	125.9	128.6	1.3	-0.38
C9	H9C	156.1	153.7	-1.2	
	H9T	154.6	144.3	-5.1	
C10	C2	127.6	128.3	0.4	-0.10

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.67 Kopplungen von (+)-Carvon ((+)-78) in poly-5-7-70 bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C3	H3	155.7	126.3	-14.7	
C4	H4B	130.6	140.6	5.0	
	H4A	126.1	136.5	5.2	
C5	H5	125.4	134.6	4.6	
C6	H6B	133.9	115.3	-9.3	
	H6A	123.6	128.8	2.6	
C8	C7	125.9	128.5	1.3	-0.37
C9	H9C	156.1	150.1	-3.0	
	H9T	154.6	145.1	-4.8	
C10	C2	127.6	128.3	0.4	-0.10

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

### 7.1.7 (-)-Perillaaldehyd 79

Tabelle 7.68 Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$ , sowie isotrope  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen für Perillaaldehyd **79**.

		$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]
C9	H9	20.8	1.76	125.8
C4	H4b	21.7	2.44	130.2
	H4a		2.11	127.5
C6	H6a	26.5	1.89	130.3
	H6b		1.43	126.8
C7	H7b	31.9	2.47	129.1
	H7a		2.24	129.7
C5	H5	40.8	2.23	126.7
C10	H10t	109.6	4.77	155.6
	H10c		4.72	154.3
C2	-	148.5	-	-
C8	-	141.4	-	-
C3	H3	150.7	6.81	155.7
C1	H1	194.0	9.43	171.8

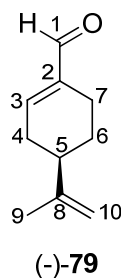


Tabelle 7.69 Kopplungen von (-)-Perillaaldehyd ((-)-**79**) in poly-*ent*-**5-4-71** bei 300 K.

		$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CC}}^{[a]}$ [Hz]
C9	H9	125.8	127.5	0.9	-0.24
C4	H4b	130.2	140.1	5.0	
	H4b	127.5		St. Kopplung	
C6	H6a	130.3	119.9	-5.2	
	H6b	126.8	125.7	-0.6	
C7	H7b	129.1	121.3	-3.9	
	H7a	129.7		St. Kopplung	
C5	H5	123.6	127.5	0.4	
C10	H10t	126.7	169.8	7.1	
	H10c	155.6	145.2	-4.6	
C3	H3	155.7	143.7	-6.0	
C1	H1	171.8	156.6	-7.6	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.70 Kopplungen von (-)-Perillaaldehyd ((-)-**79**) in poly-**5-8-72** bei 300 K.

		$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CC}}^{[a]}$ [Hz]
C9	H9	125.8	128.3	1.3	-0.35
C4	H4b	130.2	138.5	4.2	
	H4b	127.5		St. Kopplung	
C6	H6a	130.3	113.6	-8.4	
	H6b	126.8	121.8	-2.5	
C7	H7b	129.1	127.8	-0.6	
	H7a	129.7		St. Kopplung	
C5	H5	123.6	123.6	-1.5	
C10	H10t	126.7	175.6	10.0	
	H10c	155.6	142.3	-6.0	
C3	H3	155.7	139.7	-8.0	
C1	H1	171.8	160.5	-5.7	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet



### 7.1.8 (-)-β-Caryophyllen 80

Tabelle 7.71 Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$ , sowie isotrope  $^1J_{CH}$ -Kopplungen für (-)-β-Caryophyllen **80**.

		$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C13	H13	16.4	1.62	125.3
C15	H15	22.8	0.98	124.4
C8	H8a	28.5	2.35	127.7
	H8b		2.01	129.9
C12	H12b	29.5	1.51	123.8
	H12a		1.44	125.1
C14	H14	30.2	1.00	123.7
C2	-	33.2	-	-
C7	H7a	34.9	2.21	St. Kopp.
	H7b		2.00	St. Kopp.
C11	H11a	40.1	2.10	126.8
	H11b		1.92	St. Kopp.
C4	H4	40.5	1.64	St. Kopp.
C3	H3a	48.6	2.32	130.9
	H3b			
C1	H1	53.7	1.69	130.5
C6	H6z	111.8	4.95	154.1
	H6e		4.83	153.7
C9	H9	124.5	5.31	151.7
C10	-	135.7	-	-
C5	-	154.9	-	-

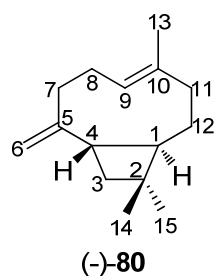


Tabelle 7.72 Kopplungen von (-)-β-Caryophyllen ((-)-**80**) in poly-**5-8-73** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C13	C10	125.3	130.7	2.7	-0,78
C15	C2	124.4	132.3	4.0	-1,08
C8	H8a	127.7	St. Kopplung		
	H8b	129.9			
C12	H12b	123.8	101.1	-11.3	Signalüberlappung
	H12a	125.1			
C14	C10	123.7	128.2	2.2	-0,61
C11	H11a	126.8	St. Kopplung		
C3	H3a	130.9	105.1	-12.9	-
	H3b	130.9			
C1	H1	130.5	116.3	-7.1	-
C6	H6z	154.1	140.4	-6.8	
	H6e	153.7	133.2	-10.3	
C9	H9	151.7	135.4	-8.1	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.73 Kopplungen von (-)-β-Caryophyllen ((-)-**80**) in poly-**ent-5-3-74** bei 300 K.

		$J_{CH}$ [Hz]	$T_{CH}$ [Hz]	$D_{CH}$ [Hz]	$D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C13	C10	125.3	128.8	1.8	-0.51
C15	C2	124.4	130.7	3.1	-0.86
C8	H8a	127.7	St. Kopplung		
	H8b	129.9			
C12	H12b	123.8	108.4	-7.7	Signalüberlappung
	H12a	125.1			
C14	C10	123.7	126.6	1.5	-0.39
C11	H11a	126.8	St. Kopplung		
C3	H3a	130.9	111.2	-9.8	-
	H3b	130.9			
C1	H1	130.5	117.3	-6.6	-
C6	H6z	154.1	146.1	-4.0	
	H6e	153.7	136.9	-8.4	
C9	H9	151.7	139.8	-5.9	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.74 Kopplungen von (-)- $\beta$ -Caryophyllen ((-)-**80**) in poly-**5-4-75** bei 292 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C13	C10	125.3	129.3	2.0	-0.57
C15	C2	124.4	130.2	2.9	-0.79
C8	H8a	127.7	St. Kopplung		
	H8b	129.9			
C12	H12b	123.8	Signalüberlappung		
	H12a	125.1			
C14	C10	123.7	126.9	1.6	-0.43
C11	H11a	126.8	St. Kopplung		
C3	H3a	130.9	107.9	-11.5	
	H3b	130.9	-		
C1	H1	130.5	115.5	-7.5	
C6	H6z	154.1	144.9	-4.6	
	H6e	153.7	136.5	-8.6	
C9	H9	151.7	138.6	-6.6	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.75 Kopplungen von (-)- $\beta$ -Caryophyllen ((-)-**80**) in poly-**ent-5-2-76** bei 292 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C13	C10	125.3	128.6	1.7	-0.47
C15	C2	124.4	128.5	2.1	-0.56
C8	H8a	127.7	St. Kopplung		
	H8b	129.9			
C12	H12b	123.8	Signalüberlappung		
	H12a	125.1			
C14	C10	123.7	126.7	1.5	-0.41
C11	H11a	126.8	St. Kopplung		
C3	H3a	130.9	113.1	-8.9	
	H3b	130.9	-		
C1	H1	130.5	120.4	-5.0	
C6	H6z	154.1	144.6	-4.8	
	H6e	153.7	140.2	-6.8	
C9	H9	151.7	140.6	-5.6	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

### 7.1.9 (-)-Perillasäure **81**

Tabelle 7.76 Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$ , sowie isotrope  $^1J_{CH}$ -Kopplungen für (-)-Perillasäure **81**.

		$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C9	H9	20.9	1.76	125.7
C4	H4A	24.3	2.48	st.
	H4B		2.21	Kopp.
C6	H6A	27.1	1.91	130.1
	H6B		1.48	126.8
C7	H7B	31.4	2.37	132.9
	H7A		2.15	st.Kopp
C5	H5	40.1	2.17	127.3
C10	H10T	109.4	4.77	155.2
	H10C		4.73	154.2
C8	-	129.7	-	-
C3	H3	142.0	7.14	159.8
C2	-	148.9	-	-
C1	-	173.1	-	-

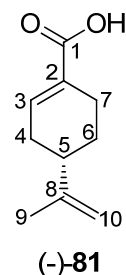


Tabelle 7.77 Kopplungen von (-)-Perillasäure ((-)-**81**) in poly-*ent*-**5-5-77** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C9	C8	125.7	125.1	-0.3	0.09
C6	H6A	130.1	134.5	2.2	
	H6B	126.8	130.8	2.0	
C7	H7B	132.9	123.8	-4.6	
C5	H5	127.3		St.Kopp	
C10	H10T	155.2	145.5	-4.8	
	H10C	154.2	149.2	-2.5	
C3	H3	142.0	164.6	2.4	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.78 Kopplungen von (-)-Perillasäure ((-)-**81**) in poly-**5-8-78** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C9	C8	125.7	124.5	-0.6	0.17
C6	H6A	130.1	129.3	-0.4	
	H6B	126.8	125.7	-0.5	
C7	H7B	132.9	143.9	5.5	
C5	H5	127.3		St.Kopp	
C10	H10T	155.2	144.1	-5.6	
	H10C	154.2	165.9	5.9	
C3	H3	142.0	167.3	3.8	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

## 7.1.10 (-)-Strychnin 21

Tabelle 7.79 Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$ , sowie isotrope  $^1J_{CH}$ -Kopplungen für (-)-Strychnin (-)-21. Werte sind der Literatur entnommen.<sup>[100]</sup>

		$\delta(13C)$ [ppm]	$\delta(1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C10	-	169.3	-	-
C5	-	142.2	-	-
C21	-	140.5	-	-
C6	-	132.7	-	-
C3	H3	128.7	7.26	158.5
C22	H22	127.9	5.93	158.6
C2	H2	124.3	7.10	159.7
C1	H1	122.3	7.17	158.3
C4	H4	116.3	8.09	168.3
C12	H12	77.6	4.29	148.9
C23	H23a	64.6	4.16	145.3
	H23b	64.6	4.07	137.0
C16	H16	60.3	3.99	146.5
C8	H8	60.0	3.87	144.8
C20	H20a	52.7	3.74	138.3
	H20b	52.7	2.77	138.1
C18	H18a	50.4	3.25	146.7
	H18b	50.4	2.89	130.8
C13	H13	46.2	1.28	124.8
C17	H17a	42.7	1.91	133.0
	H17b	42.7	1.91	133.0
C11	H11a	42.5	3.13	135.2
	H11b	42.5	2.67	125.6
C14	H14	31.6	3.16	131.0
C15	H15a	26.7	2.37	130.9
	H15b	26.7	1.48	129.7

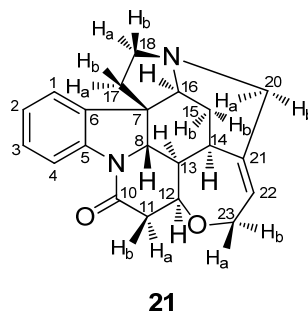


Tabelle 7.80 Kopplungen von (-)-Strychnin ((-)-21) in poly-5-4-79 bei 300 K..

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C3	H3	158.5	134.9	-11.8	
C22	H22	158.6	160.6	1.0	
C2	H2	159.7	129.9	-14.9	
C1	H1	158.3	214.1	27.9	
C4	H4	168.3	224.4	28.0	
C12	H12	148.9	140.7	-4.1	
C23	H23a	145.3	St. Kopp. /Überlagerung		
	H23b	137.0			
C16	H16	146.5	St. Kopp. /Überlagerung		
C8	H8	144.8			
C20	H20a	138.3	161.1	11.4	
	H20b	138.1	135.3	-1.4	
C18	H18a	146.7	St. Kopp. /Überlagerung		
	H18b	130.8			
C13	H13	124.8	113.3	-5.8	
C17	H17a	133.0	St. Kopp. /Überlagerung		
	H17b	133.0			
C11	H11a	135.2	171.7	18.3	
	H11b	125.6	129.3	1.8	
C14	H14	131.0	114.2	-8.4	
C15	H15a	130.9	161.6	15.4	
	H15b	129.7	123.9	-2.9	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.81 Kopplungen von (-)-Strychnin ((-)-21) in poly-ent-5-2-80 bei 300 K..

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C3	H3	158.5	148.0	-5.2	
C22	H22	158.6	158.5	0.0	
C2	H2	159.7	136.2	-11.7	
C1	H1	158.3	198.0	19.9	
C4	H4	168.3	211.3	21.5	
C12	H12	148.9	143.7	-2.6	
C23	H23a	145.3	St. Kopp. /Überlagerung		
	H23b	137.0			
C16	H16	146.5	St. Kopp. /Überlagerung		
C8	H8	144.8			
C20	H20a	138.3	148.8	5.3	
	H20b	138.1	131.2	-3.4	
C18	H18a	146.7	St. Kopp. /Überlagerung		
	H18b	130.8			
C13	H13	124.8	115.1	-4.8	
C17	H17a	133.0	St. Kopp. /Überlagerung		
	H17b	133.0			
C11	H11a	135.2	165.4	15.1	
	H11b	125.6	117.4	-4.1	
C14	H14	131.0	120.2	-5.4	
C15	H15a	130.9	153.3	11.2	
	H15b	129.7	125.6	-2.1	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

### 7.1.11 (-)-Nicotin 82

Tabelle 7.82 Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$ , sowie isotrope  $^1J_{CH}$ -Kopplungen für (-)-Nicotin (–)-**82**.

		$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C2	H2	149.7	8.53	176.3
C3	-	138.8	-	-
C4	H4	134.9	7.69	160.5
C5	H5	123.7	7.25	162.6
C6	H6	148.7	8.49	178.2
C7	H7	69.0	3.08	131.7
C9	H9a	57.1	3.24	142.1
	H9b		2.30	129.9
C10	H10a	22.7	1.96	
	H10b		1.82	St.
C11	H11a	35.3	2.20	Kopp.
	H11b		1.73	
C12	H12	40.5	2.16	132.9

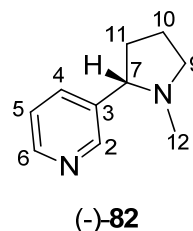


Tabelle 7.83 Kopplungen von (-)-Nicotin ((-)-**82**) in poly-**5-8-82** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C2	H2	176.3	138.5	-18.9	
C4	H4	160.5	200.4	19.9	
C5	H5	162.6	119.4	-21.6	
C6	H6	178.2	170.8	-3.7	
C7	H7	131.7	126.4	-2.6	
C9	H9a	142.1	166.5	12.2	
	H9b	129.9	116.7	-6.6	
C12	H12	132.9	132.6	-0.1	-0.04

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.84 Kopplungen von (-)-Nicotin ((-)-**82**) in poly-*ent*-**5-4-83** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C2	H2	176.3	159.9	-8.2	
C4	H4	160.5	178.6	9.0	
C5	H5	162.6	142.4	-10.1	
C6	H6	178.2	176.0	-1.1	
C7	H7	131.7	129.7	-1.0	
C9	H9a	142.1	153.5	5.7	
	H9b	129.9	124.0	-3.0	
C12	H12	132.9	132.4	-0.3	-0.07

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.85 Kopplungen von (-)-Nicotin ((-)-**82**) in poly-**5-6-85** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C2	H2	176,3	155,6	-10,4	
C4	H4	160,5	183,9	11,7	
C5	H5	162,6	137,6	-12,5	
C6	H6	178,2	173,2	-2,5	
C7	H7	131,7	129,5	-1,1	
C9	H9a	142,1	157,2	7,6	
	H9b	129,9	122,3	-3,8	
C12	H12	132,9	132,7	-0,1	-0,03

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.86 Kopplungen von (-)-Nicotin ((-)-**82**) in poly-*ent*-**5-4-84** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C2	H2	176,3	151,6	-12,4	
C4	H4	160,5	186,9	13,2	
C5	H5	162,6	133,1	-14,8	
C6	H6	178,2	174,2	-2,0	
C7	H7	131,7	129,1	-1,3	
C9	H9a	142,1	157,9	7,9	
	H9b	129,9	122,2	-3,9	
C12	H12	132,9	132,2	-0,4	-0,10

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

### 7.1.12 (-)-Cytisin **83**

Tabelle 7.87 Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$ , sowie isotrope  $^1J_{\text{CH}}$ -Kopplungen für (-)-Cytisin (**83**).

		$\delta(^{13}\text{C})$ [ppm]	$\delta(^1\text{H})$ [ppm]	$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]
C6	H6a	26.5	1.95	isochron
	H6e			
C5	H5	27.9	2.30	131.6
C1	H1	35.7	2.88	134.3
C7	H7a	49.8	3.89	141.8
	H7e		4.11	143.9
C4	H4a	53.1	2.97	132.4
	H4e		3.07	137.4
C2	H2e	54.1	3.00	139.5
	H2a		3.03	134.5
C11	H11	105.0	5.98	166.1
C9	H9	116.8	6.44	167.2
C10	H10	138.9	7.28	159.8
C11e		150.8	-	-
C8		163.7	-	-

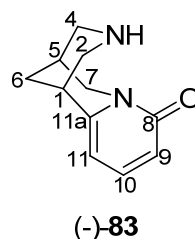


Tabelle 7.88 Kopplungen von (-)-Cytisin ((-)-**83**) in poly-**5-6-86** bei 300 K.

		$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1T_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CC}}^{[a]}$ [Hz]
C5	H5	131.6	116.6	-7.5	
C1	H1	134.3	111.6	-11.3	
C7	H7a	141.8	181.3	19.8	
	H7e	143.9	143.5	-0.2	
C4	H4a	132.4	116.5	-8.0	
	H4e	137.4	114.3	-11.6	
C2	H2e	139.5	Signalüberlappung		
	H2a	134.5			
C11	H11	166.1	134.6	-15.8	
C9	H9	167.2	143.9	-11.6	
C10	H10	159.8	136.8	-11.5	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.89 Kopplungen von (-)-Cytisin ((-)-**83**) in poly-*ent*-**5-4-87** bei 300 K.

		$^1J_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1T_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CH}}$ [Hz]	$^1D_{\text{CC}}^{[a]}$ [Hz]
C5	H5	131.6	144.1	6.3	
C1	H1	134.3	115.6	-9.3	
C7	H7a	141.8	143.6	0.9	
	H7e	143.9	151.6	3.8	
C4	H4a	132.4	125.5	2.0	
	H4e	137.4	125.1	-6.2	
C2	H2e	139.5	Signalüberlappung		
	H2a	134.5			
C11	H11	166.1	104.1	-31.0	
C9	H9	167.2	148.2	-9.5	
C10	H10	159.8	174.6	7.4	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

### 7.1.13 (-)-Sparteine 84

Tabelle 7.90 Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$ , sowie isotrope  $^1J_{CH}$ -Kopplungen für (-)-Sparteine (-)-84.

		$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C6	H6	66.7	1.70	127.0
C11	H11	64.6	1.94	130.4
C10	H10e	62.1	2.51	136.2
	H10a		1.97	127.5
C2	H2e	56.4	2.67	136.3
	H2a		1.94	126.1
C15	H15e	55.6	2.77	135.6
	H15a		1.97	127.3
C17	H17e	53.7	2.66	135.5
	H17a		2.33	131.6
C9	H9	36.2	1.44	129.8
C12	H12a	34.8	1.49	126.3
	H12e		1.29	127.1
C7	H7	33.2	1.81	130.8
C5	H5a	29.5	1.35	124.3
	H5e		1.21	126.0
C8	H8e	27.8	2.04	132.5
	H8a		1.03	127.9
C14	H14a	26.1	1.55	isochron
	H14e			
C3	H3a	26.0	1.51	isochron
	H3e			
C13	H13e	25.0	1.18	isochron
	H13a			
C4	H4e	24.8	1.67	isochron
	H4a			

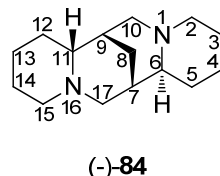


Tabelle 7.91 Kopplungen von (-)-Sparteine ((-)-84) in poly-5-7-91 bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C6	H6	127.0	120.6	-3.2	
C11	H11	130.4	175.5	22.6	
C10	H10e	136.2	132.9	-1.6	
	H10a	127.5	120.2	-3.7	
C2	H2e	136.3	123.1	-6.6	
	H2a	126.1	120.6	-2.8	
C15	H15e	135.6	110.5	-12.6	
	H15a	127.3	170.8	21.7	
C17	H17e	135.5	Signalüberlagerung		
	H17a	131.6			
C9	H9	129.8	93.1	-18.4	
C12	H12a	126.3	Signalüberlagerung		
	H12e	127.1			
C7	H7	130.8	118.7	-6.1	
C5	H5a	124.3	113.8	-5.3	
	H5e	126.0	119.2	-3.4	
C8	H8e	132.5	181.2	24.4	
	H8a	127.9	121.5	-3.2	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.92 Kopplungen von (-)-Sparteine ((-)-84) in poly-ent-5-4-90 bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C6	H6	127.0	118.4	-4.3	
C11	H11	130.4	181.0	25.3	
C10	H10e	136.2	133.0	-1.6	
	H10a	127.5	118.5	-4.5	
C2	H2e	136.3	122.4	-7.0	
	H2a	126.1	119.9	-3.1	
C15	H15e	135.6	110.3	-12.7	
	H15a	127.3	175.1	23.9	
C17	H17e	135.5	Signalüberlagerung		
	H17a	131.6			
C9	H9	129.8	96.9	-16.5	
C12	H12a	126.3	Signalüberlagerung		
	H12e	127.1			
C7	H7	130.8	117.2	-6.8	
C5	H5a	124.3	112.2	-6.1	
	H5e	126.0	118.4	-3.8	
C8	H8e	132.5	181.8	24.7	
	H8a	127.9	119.7	-4.1	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.93 Kopplungen von (-)-Sparteïn ((-)-**84**) in poly-**5-7-89** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C6	H6	127.0	121.5	-2.8	
C11	H11	130.4	173.4	21.5	
C10	H10e	136.2	132.8	-1.7	
	H10a	127.5	121.2	-3.2	
C2	H2e	136.3	123.5	-6.4	
	H2a	126.1	122.4	-1.9	
C15	H15e	135.6	113.0	-11.3	
	H15a	127.3	169.2	21.0	
C17	H17e	135.5	Signalüberlagerung		
	H17a	131.6			
C9	H9	129.8	95.3	-17.3	
C12	H12a	126.3	Signalüberlagerung		
	H12e	127.1			
C7	H7	130.8	118.5	-6.2	
C5	H5a	124.3	121.1	-1.6	
	H5e	126.0	121.1	-2.5	
C8	H8e	132.5	178.8	23.2	
	H8a	127.9	123.3	-2.3	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet

Tabelle 7.94 Kopplungen von (-)-Sparteïn ((-)-**84**) in poly-*ent*-**5-3-88** bei 300 K.

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[a]}$ [Hz]
C6	H6	127.0	119.8	-3.6	
C11	H11	130.4	174.4	22.0	
C10	H10e	136.2	134.3	-1.0	
	H10a	127.5	120.3	-3.6	
C2	H2e	136.3	125.1	-5.6	
	H2a	126.1	121.0	-2.6	
C15	H15e	135.6	114.7	-10.5	
	H15a	127.3	168.9	20.8	
C17	H17e	135.5	Signalüberlagerung		
	H17a	131.6			
C9	H9	129.8	102.4	-13.7	
C12	H12a	126.3	Signalüberlagerung		
	H12e	127.1			
C7	H7	130.8	119.8	-5.5	
C5	H5a	124.3	118.1	-3.1	
	H5e	126.0	121.4	-2.3	
C8	H8e	132.5	174.2	20.9	
	H8a	127.9	121.3	-3.3	

[a] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet



## 7.1.14 4H-Indenon-Derivat 93

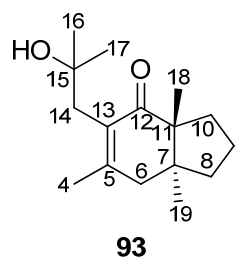
Tabelle 7.95 Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$ , sowie isotrope  $^1J_{CH}$ -Kopplungen für das 4H-Indenon-Derivat **93**.

		$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C4	H4	22.3	1.92	126.8
C5	-	153.6	-	-
C6	H6A	44.5	2.57	124.5
	H6B		2.21	128.1
C7	-	44.6	-	-
C8	H8B	35.0	1.75	129.1
	H8A		1.53	130.6
C9	H9A	19.0	1.74	isochron
	H9B			
C10	H10A	29.4	1.98	129.6
	H10B		1.46	133.0
C11	-	54.9	-	-
C12	-	208.3	-	-
C13	-	130.8	-	-
C14	H14A	39.5	2.61	125.7
	H14b		2.43	126.6
C15	-	71.4	-	-
C16	H16	29.4	1.12	125.2
C17	H17	30.8	1.24	125.3
C18	H18	21.3	1.05	127.7
C19	H19	22.8	0.86	125.6

Tabelle 7.96 Kopplungen von 4H-Indenon-Derivat (**93**) in poly-5-5-92 bei 293 K

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}^{[a]}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[b]}$ [Hz]
C4	C5	126.8	137.3	5.3	-1.45
C6	H6A	124.5	139.7	7.6	
	H6B	128.1	135.8	3.9	
C8	H8B	129.1	142.5	6.7	
	H8A	130.6	149.6	9.5	
C10	H10A	129.6	142.9	6.7	
	H10B	133.0	140.8	3.9	
C14	H14A	125.7	105.0	-10.3	
	H14B	126.6	118.0	-4.3	
C16	C15	125.2	124.0	-0.6	0.16
C17	C15	125.3	123.6	-0.8	0.22
C18	C11	127.7	122.7	-2.5	0.69
C19	C7	125.6	119.4	-3.1	0.84

[a] Der experimentelle Fehler als Input für die SVD-Analyse mittels hotFCHT wurde auf 0.1 Hz gesetzt. [b] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet



## 7.1.15 Chroman-2 85

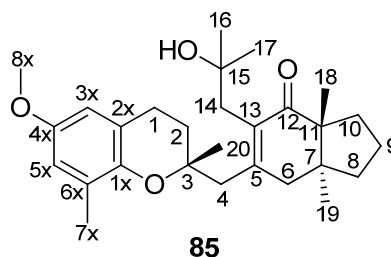
Tabelle 7.97 Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$ , sowie isotrope  $^1J_{CH}$ -Kopplungen für Chroman-2 **85**:

		$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C1	H1A H1B	22.6	2.79	isochron
C2	H2A H2B	33.7	1.84	isochron
C3	-	76.4	-	
C4	H4B H4A	44.9	2.52 2.71	127.1 125.5
C5	-	154.5	-	-
C6	H6B H6A	44.4	2.23 3.03	128.9 125.9
C7	-	44.9	-	-
C8	H8A H8B	35.1	1.53 1.76	131.9 129.2
C9	H9A H9B	19.0	1.75	isochron
C10	H10A H10B	29.6	1.49 1.99	133.0 130.1
C11	-	55.1	-	-
C12	-	209.20	-	-
C13	-	133.2	-	-
C14	H14A H14B	40.0	2.57	isochron
C15	-	70.9	-	-
C16	H16	29.0	1.09	125.2
C17	H17	31.7	1.28	125.3
C18	H18	21.3	1.12	127.6
C19	H19	22.8	0.83	125.6
C20	H20	24.2	1.24	126.4
C1x	-	145.4	-	-
C2x	-	120.6	-	-
C3x	H3x	111.3	6.46	156.4
C4x	-	152.9	-	-
C5x	H5x	115.5	6.60	156.8
C6x	-	127.2	-	-
C7x	H7x	16.9	2.18	127.2
C8x	H8x	55.8	3.74	143.2

Tabelle 7.98 Kopplungen von Chroman-2 (**85**) in poly-5-5-92 bei 293 K

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}^{[a]}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[b]}$ [Hz]
C4	H4B	127.1	123.1	-2.0	
	H4A	125.5	Signalüberlagerung		
C6	H6B	128.9	142.5	6.8	
	H6A	125.9	137.5	5.8	
C8	H8A	131.9	129.1	-1.4	
	H8B	129.2	Signalüberlagerung		
C10	H10A	133.0	Signalüberlagerung		
	H10B	130.1	148.2	9.1	
C16	C15	125.2	128.2	1.5	-0.45
C17	C15	125.3	138.0	6.4	-1.90
C18	C11	127.6	126.9	-0.3	0.10
C19	C7	125.6	124.8	-0.4	0.12
C20	C3	126.4	129.2	1.4	-0.42
C3x	H3x	156.4	128.3	-14.1	
C5x	H5x	156.8	123.4	-16.7	
C7x	C6x	127.2	138.4	5.6	-1.67

[a] Der experimentelle Fehler als Input für die SVD-Analyse mittels hotFCHT wurde auf 0.1 Hz gesetzt. [b] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet



## 7.1.16 Chroman-4 86

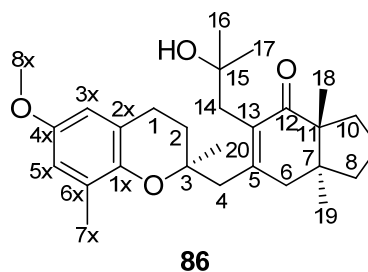
Tabelle 7.99 Nummerierung, Zuordnung der chemischen Verschiebungen  $\delta$ , sowie isotrope  $^1J_{CH}$ -Kopplungen für das Chroman-4 **86**:

		$\delta(^{13}C)$ [ppm]	$\delta(^1H)$ [ppm]	$^1J_{CH}$ [Hz]
C1	H1A H1B	22.5	2.80	isochron
C2	H2A H2B	32.5	1.75	isochron
C3	-	76.8	-	
C4	H4B H4A	45.1	2.58 2.74	126.3 126.0
C5	-	154.0	-	-
C6	H6B H6A	43.6	2.66	isochron
C7	-	45.6	-	-
C8	H8A H8B	34.9	1.53 1.72	132.0 128.8
C9	H9A H9B	18.8	1.73	isochron
C10	H10A H10B	29.2	1.46 1.98	133.2 130.1
C11	-	55.2	-	-
C12	-	208.80	-	-
C13	-	133.7	-	-
C14	H14A H14B	39.3	2.44 2.73	126.4 126.2
C15	-	71.5	-	-
C16	H16	29.7	1.14	125.3
C17	H17	30.4	1.19	125.3
C18	H18	21.1	1.03	127.6
C19	H19	22.5	0.91	125.4
C20	H20	24.4	1.28	126.5
C1x	-	145.6	-	-
C2x	-	121.0	-	-
C3x	H3x	111.0	6.45	156.4
C4x	-	153.0	-	-
C5x	H5x	115.1	6.59	157.1
C6x	-	127.5	-	-
C7x	H7x	16.6	2.16	127.3
C8x	H8x	55.6	3.73	142.5

Tabelle 7.100 Kopplungen von Chroman-4 (**86**) in poly-5-5-92 bei 293 K

		$^1J_{CH}$ [Hz]	$^1T_{CH}$ [Hz]	$^1D_{CH}^{[a]}$ [Hz]	$^1D_{CC}^{[b]}$ [Hz]
C4	H4B	126.3		Signalüberlagerung	
	H4A	126.0		Signalüberlagerung	
C14	H14A	126.4	142.9	8.4	
	H14B	126.2	116.5	-5.0	
C8	H8A	132.0	133.7	2.5	
	H8B	128.8	117.3	-7.4	
C10	H10A	133.2		Signalüberlagerung	
	H10B	130.1	162.6	16.3	
C16	C15	125.3		Signalüberlagerung	
C17	C15	125.3	134.6	4.7	-1.40
C18	C11	127.6	127.2	-0.2	0.06
C19	C7	125.4	124.8	-0.3	0.09
C20	C3	126.5	129.7	1.6	-0.49
C3x	H3x	156.4	121.2	-17.6	
C5x	H5x	157.1	135.6	-10.7	
C7x	C6x	127.3	146.8	9.8	-2.92

[a] Der experimentelle Fehler als Input für die SVD-Analyse mittels hotFCHT wurde auf 0.1 Hz gesetzt. [b] C-H-Kopplung wurde gemäß VERDIER ET AL.<sup>[38]</sup> in eine C-C-Kopplung umgerechnet



## 7.2 Tensor-Matrizen

### 7.2.1 (+/-)-IPC

Tabelle 7.101 **GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen beider Enantiomere von IPC 73 in LLC-Phasen von PPA-L/D-Val.**

	8 (19)	10 (7)	11 (3)	12 (11)	13 (15)	14 (3)	15 (10)
8 (19)							
10 (7)	0.0067						
11 (3)	0.9967	0.0229					
12 (11)	0.9907	0.0357	0.9984				
13 (15)	0.1057	0.9522	0.0596	0.0351			
14 (3)	0.9699	0.0533	0.9860	0.9936	0.0116		
15 (10)	0.9972	0.0279	0.9995	0.9974	0.0617	0.9835	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen (-)-IPC vermessen wurde.

Tabelle 7.102 **GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen beider Enantiomere von IPC 73 in LLC-Phasen von PPA-L-Abs.**

	28 (3)	29 (157)	30 (150)
28 (3)			
29 (157)	0.4050		
30 (150)	0.9971	0.3943	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen (-)-IPC vermessen wurde.

Tabelle 7.103      **GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen beider Enantiomere von IPC 73 in Gelen des Typen PPA@PS.**

	1 (7)	2 (3)	3 (14)	4 (10)	5 (4)	6 (8)	7 (7)	8 (3)
1 (7)								
2 (3)	0.9699							
3 (14)	0.9929	0.9853						
4 (10)	0.9756	0.9954	0.9937					
5 (4)	0.9966	0.9693	0.9897	0.9731				
6 (8)	0.9659	0.9952	0.9872	0.9977	0.9649			
7 (7)	0.9897	0.9498	0.9688	0.9456	0.9894	0.9345		
8 (3)	0.9759	0.9966	0.9826	0.9877	0.9758	0.9875	0.9663	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.6 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen (-)-IPC vermessen wurde.

Tabelle 7.104

**GCB**-Werte der Tensoren zu den Messungen von (+)-IPC (+)-**73** in verschiedenen Alignment-Medien.<sup>[70, 73, 104]</sup>

	PPA-L-Abs	PPA-L-Val	PPA-L-Phe			PPA@PS	PBLG	PPEMG	cPBLG
			LTD	MTD	HTD				
PPA-L-Abs	29 (157)	11 (3)	42 (277)	42 (271)	42 (274)	2 (3)			
PPA-L-Val	-0.4471								
PPA-L-Phe	LTD	0.1033							
	MTD	0.2494	0.9190						
	HTD	0.1758	0.1820	0.5270					
PPA@PS	2 (3)	-0.4820	0.3545	0.5777	0.5530				
PBLG		0.6475	0.4890	0.5178	0.0753	0.2204			
PPEMG		0.8355	0.4998	0.6253	0.2648	0.6075	0.9019		
cPBLG		0.424	0.5111	0.5086	0.0586	0.0091	0.963	0.7741	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.4 und Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC).

Tabelle 7.105

**GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-IPC (-)-73 in verschiedenen Alignment-Medien.**<sup>[70, 73, 104]</sup>

	PPA-L-Abs	PPA-L-Val	PPA-L-Phe			PPA@PS	PBLG	PPEMG	cIPBLG
			LTD	MTD	HTD				
PPA-L-Abs	28 (3)	10 (7)	43 (782)	43 (764)	43 (804)	1 (7)			
PPA-L-Val	-0.5953								
PPA-L-Phe	LTD	43 (782)							
	MTD	43 (764)	0.9190						
	HTD	43 (804)	0.3260	0.6630					
PPA@PS	1 (7)	0.0296	-0.1046	-0.0618	0.0662				
PBLG	0.8451	-0.5213	0.5942	0.4996	-0.0869	0.1585			
PPEMG	0.4955	-0.4305	0.1748	0.1990	0.1293	0.7629	0.5790		
cIPBLG	0.7150	-0.3417	0.6446	0.5165	-0.1537	-0.3687	0.8149	0.0025	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.4 und Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC).

Tabelle 7.106

**GCB**-Werte der Tensoren zu den Messungen beider Enantiomere von IPC **73** in LLC-Phasen von **PPA-L-Phe**.

	LTD			MTD							HTD		
	44 (149)	42 (277)	43 (781)	44 (6)	45 (10)	42 (14)	46 (18)	42 (271)	43 (765)	44 (146)	42 (274)	43 (804)	
MTD	44 (149)												
	42 (277)	0.6707											
	43 (781)	0.9931	0.7183										
	44 (6)	0.9934	0.6821	0.9972									
	45 (10)	0.9857	0.6975	0.9914	0.9934								
HTD	42 (14)	0.6126	0.9627	0.6694	0.6471	0.6708							
	46 (18)	0.6179	0.9606	0.6753	0.6539	0.6677	0.9961						
	42 (271)	0.6063	0.9194	0.6632	0.6506	0.6668	0.9879	0.9913					
	43 (765)	0.9512	0.5773	0.9650	0.9753	0.9604	0.5672	0.5817	0.5915				
	44 (146)	0.4306	-0.0180	0.4619	0.4995	0.4491	0.0666	0.1117	0.1677				
	42 (274)	-0.0351	0.1826	-0.0087	0.0300	0.0209	0.4081	0.4328	0.5272	0.2405			
	43 (804)	0.4118	-0.0349	0.4478	0.4828	0.4386	0.0460	0.0861	0.1392	0.9953	0.1815		

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.4 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen (-)-IPC vermessen wurde.



## 7.2.2 (+/-)- $\alpha$ -Pinen

Tabelle 7.107 **GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen beider Enantiomere von  $\alpha$ -Pinen **74** in LLC-Phasen von **PPA-L/D-Val**.**

	18 (7)	17 (7)	19 (11)	16 (28)
18 (7)				
17 (7)	0.9217			
19 (11)	0.9743	0.8682		
16 (28)	0.9924	0.9458	0.9467	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen (+)- $\alpha$ -Pinen vermessen wurde.

Tabelle 7.108 **GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen beider Enantiomere von  $\alpha$ -Pinen **74** in LLC-Phasen von **PPA-L-Ala**.**

	25 (84)	26 (88)	23 (92)	24 (96)
25 (84)				
26 (88)	0.9079			
23 (92)	0.9971	0.8979		
24 (96)	0.8578	0.9935	0.8480	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen (+)- $\alpha$ -Pinen vermessen wurde.

Tabelle 7.109 **GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen beider Enantiomere von  $\alpha$ -Pinen **74** in LLC-Phasen von **PPA-L-Abs**.**

		300 K			263 K			
		32 (178)	33 (186)	34 (194)	31 (174)	32 (182)	33 (190)	34 (198)
300 K	32 (178)							
	33 (186)	0.9989						
	34 (194)	0.2250	0.2662					
263 K	31 (174)	0.4477	0.4828	0.9384				
	32 (182)	0.9839	0.9797	0.1679	0.4270			
	33 (190)	0.9835	0.9800	0.1889	0.4492	0.9995		
	34 (198)	0.4527	0.4871	0.9308	0.9995	0.4357	0.4582	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen (+)- $\alpha$ -Pinen vermessen wurde.

Tabelle 7.110 **GCB**-Werte der Tensoren zu den Messungen von (+)- $\alpha$ -Pinen (+)-**74** in verschiedenen Alignment-Medien.

			PPA-L-Ala	PPA-L-Abs		PPA-D-Val
				263 K	300 K	
			25 (84)	31 (174)	34 (194)	19 (11)
PPA-L-Ala		25 (84)				
PPA-L-Abs	263 K	31 (174)	0.6549			
	300 K	34 (194)	0.7300			
PPA-D-Val		19 (11)	0.8010	0.7382	0.6374	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen (-)- $\alpha$ -Pinen vermessen wurde.

Tabelle 7.111 **GCB**-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)- $\alpha$ -Pinen (-)-**74** in verschiedenen Alignment-Medien.

			PPA-L-Ala	PPA-L-Abs		PPA-D-Val
				263 K	300 K	
			26 (88)	33 (190)	34 (194)	18 (7)
PPA-L-Ala		26 (88)				
PPA-L-Abs	263 K	33 (190)	0.1160			
	300 K	34 (194)	0.2339			
PPA-D-Val		18 (7)	0.7296	0.7553	0.8146	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen (+)- $\alpha$ -Pinen vermessen wurde.

### 7.2.3 (-)-Menthol

Tabelle 7.112 **GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-Menthol (-)-75 in LLC-Phasen von PPA-L/D-Val und verschiedenen literaturbekannten Alignment-Medien.**<sup>[38, 49]</sup>

	6 (8)	57 (9)	56 (11)	55 (31)	PS	PBLG
6 (8)						
57 (9)	0.9845					
56 (11)	0.7296	0.8012				
55 (31)	0.8231	0.8873	0.9844			
PS	0.0907	0.1700	0.6383	0.5567		
PBLG	0.7339	0.6458	0.5121	0.5271	0.0346	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen **PPA-D-Val** anstelle von **PPA-L-Val** verwendet wurde.

### 7.2.4 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-β-D-fructopyranose 76

Tabelle 7.113 **GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von 1,2:4,5-Di-O-isopropyliden-β-D-fructopyranose. (76) in LLC-Phasen von PPA-L/D-Val**

	60 (12)	59 (24)	62 (25)	61 (36)	62B (25)	61B (36)
60 (12)						
59 (24)	0.4955					
62 (25)	0.9701	0.4468				
61 (36)	0.7156	0.9370	0.6347			
62B (25)	0.9647	0.4895	0.9874	0.6742		
61B (36)	0.7010	0.9376	0.6187	0.9981	0.6674	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen **PPA-D-Val** anstelle von **PPA-L-Val** verwendet wurde. Der Zusatz B kennzeichnet die Tensoren, bei denen die Kopplung C2/H2 mit in die Berechnung einbezogen wurde.

## 7.2.5 (+/-)-Campher

Tabelle 7.114 **GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-/+)-Campher (-/+)-77 in LLC-Phasen von PPA-L/D-Val.**

	63 (42)	64 (7)	65 (31)	66 (35)
63 (42)				
64 (7)	0.9923			
65 (31)	0.9235	0.9587		
66 (35)	0.9031	0.9415	0.9939	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen **PPA-D-Val** anstelle von **PPA-L-Val** verwendet wurde.

## 7.2.6 (+/-)-Carvon

Tabelle 7.115 **GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-/+)-Carvon (-/+)-78 in LLC-Phasen von PPA-L/D-Val.**

	67 (12)	68 (16)	69 (23)	70 (27)
67 (12)				
68 (16)	0,9516			
69 (23)	0,9996	0,9476		
70 (27)	0,9465	0,9974	0,9424	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen **PPA-D-Val** anstelle von **PPA-L-Val** verwendet wurde.

### 7.2.7 (-)-Perillaaldehyd

Tabelle 7.116 **GCB**-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-Perillaaldehyd (-)-**79** in LLC-Phasen von **PPA-L/D-Val**.

		3 Konf.		2 Konf.	
		71 (33)	72 (26)	71 (33)	72 (26)
3 Konf.	71 (33)				
	72 (26)	0.8438			
2 Konf.	71 (33)	0.9968	0.8681		
	72 (26)	0.8418	0.9960	0.8456	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen **PPA-D-Val** anstelle von **PPA-L-Val** verwendet wurde.

### 7.2.8 (-)-β-Caryophyllen

Tabelle 7.117 **GCB**-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-β-Caryophyllen (-)-**80** in LLC-Phasen von **PPA-L/D-Val**.

	76 (25)	74 (25)	73 (35)	75 (43)
76 (25)				
74 (25)	0.9968			
73 (35)	0.9830	0.9669		
75 (43)	0.9563	0.9316	0.9933	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen **PPA-D-Val** anstelle von **PPA-L-Val** verwendet wurde.

### 7.2.9 (-)-Perillasäure

Tabelle 7.118 **GCB**-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-Perillasäure (-)-**81** in LLC-Phasen von **PPA-L/D-Val**.

	77 (5)	78 (40)
77 (5)		
78 (40)	-0.0049	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen **PPA-D-Val** anstelle von **PPA-L-Val** verwendet wurde.

### 7.2.10 (-)-Nicotin

Tabelle 7.119 **GCB**-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-Nicotin (-)-**82** in LLC-Phasen von **PPA-L/D-Val**.

	82 (7)	83 (28)	85 (16)	84 (32)
82 (7)				
83 (28)	0.9952			
85 (16)	0.9985	0.9986		
84 (32)	0.9960	0.9990	0.9997	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen **PPA-D-Val** anstelle von **PPA-L-Val** verwendet wurde.

### 7.2.11 (-)-Cytisin

Tabelle 7.120 **GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-Cytisin (-)-83 in LLC-Phasen von PPA-L/D-Val.**

	87 (20)	86 (20)
87 (20)		
86 (20)	0.4911	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen **PPA-D-Val** anstelle von **PPA-L-Val** verwendet wurde.

### 7.2.12 Spartein

Tabelle 7.121 **GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-Sparte in LLC-Phasen von PPA-L/D-Val.**

	88 (44)	89 (43)	90 (46)	91 (19)
88 (44)				
89 (43)	0.9930			
90 (46)	0.9941	0.9985		
91 (19)	0.9893	0.9970	0.9941	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen **PPA-D-Val** anstelle von **PPA-L-Val** verwendet wurde.

### 7.2.13 (-)-Strychnin

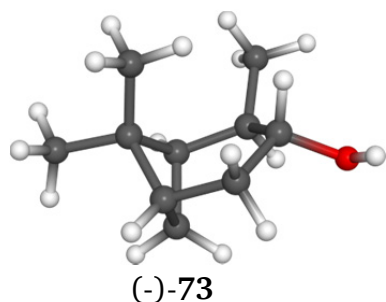
Tabelle 7.122 **GCB-Werte der Tensoren zu den Messungen von (-)-Strychnin (-)-21 in verschiedenen Alignment-Medien.**

	80 (6)	PH <sup>R</sup> -gel <sup>[69]</sup>	PH <sup>S</sup> -gel <sup>[69]</sup>	PBLG <sup>[77]</sup>	PELG <sup>[100]</sup>	PIC-L-Ala <sup>[107]</sup>	PPA-L-Ala <sup>[109]</sup>	ncPU <sup>[68]</sup>	79 (4)
80 (6)									
PH <sup>R</sup> -gel	0.9403								
PH <sup>S</sup> -gel	0.8728	0.9093							
PBLG	0.2803	0.5393	0.3512						
PELG	0.5355	0.3903	0.4758	0.4356					
PIC-L-Ala	0.6287	0.5665	0.8147	0.0955	0.2826				
PPA-L-Ala	0.6191	0.3874	0.2831	0.2244	0.2430	0.2911			
ncPU	0.6503	0.6542	0.4563	0.6308	0.2582	0.3842	0.5749		
79 (4)	0.9691	0.8838	0.8496	0.2320	0.4410	0.7059	0.7269	0.7190	

Hinter der Tensor-Nummer, deren Zuordnung zu Probenzusammensetzung Tabelle 6.5 entnommen werden kann, stehen in Klammern die Nummern der NMR-Experimente (i.d.R. CLIP-HSQC). In gelb sind die Proben eingefärbt, in denen **PPA-D-Val** anstelle von **PPA-L-Val** verwendet wurde.

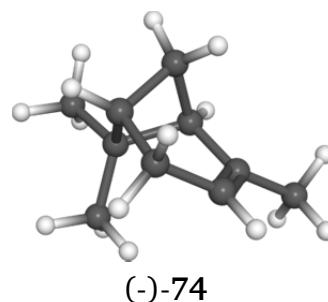
## 7.3 Strukturkoordinaten

### 7.3.1 (-)-IPC (-)-73



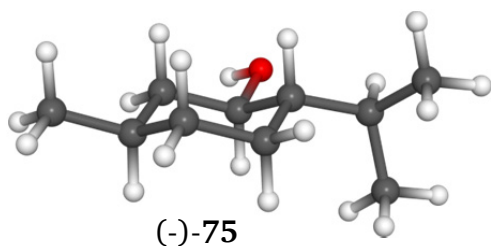
C10	0.122000	-0.178000	0.118000
Hza	0.413000	-0.194000	-0.937000
Hzb	1.040000	-0.194000	0.712000
Hzc	-0.427000	-1.102000	0.322000
C2	-0.750000	1.046000	0.423000
C3	-1.326000	1.008000	1.865000
H2	-1.624000	0.986000	-0.236000
C4	-1.384000	2.392000	2.584000
H3	-0.701000	0.336000	2.464000
O	-2.628000	0.404000	1.761000
C5	-0.628000	3.500000	1.839000
H4s	-1.004000	2.290000	3.607000
H4a	-2.436000	2.687000	2.669000
C7	-1.123000	3.513000	0.369000
H5	-0.642000	4.439000	2.403000
C1	-0.073000	2.395000	0.114000
H7s	-0.913000	4.444000	-0.156000
H7a	-2.170000	3.246000	0.200000
H1	0.421000	2.366000	-0.864000
H	-2.955000	0.204000	2.647000
C6	0.761000	3.004000	1.306000
C9	1.631000	2.121000	2.205000
C8	1.638000	4.171000	0.825000
H8a	2.501000	3.797000	0.265000
H8b	2.024000	4.739000	1.678000
H8c	1.110000	4.874000	0.178000
H9a	2.017000	2.709000	3.046000
H9b	2.499000	1.741000	1.656000
H9c	1.112000	1.262000	2.627000
---			

### 7.3.2 (-)- $\alpha$ -Pinen (-)-74



C1	-0.633150	0.556290	0.525590
C2	0.790580	0.932970	0.909450
C3	1.700330	-0.048500	0.878770
C4	1.296760	-1.437300	0.430230
C5	-0.211550	-1.485510	0.122910
C6	-0.639690	-0.291870	-0.809790
C7	-0.974140	-0.769810	1.274100
C8	-2.058570	-0.474410	-1.369920
C9	0.276950	0.115030	-1.963810
C10	1.082780	2.352210	1.301790
H1	-1.326990	1.397760	0.596770
H3	2.736750	0.132380	1.152270
H4A	1.538370	-2.174410	1.207580
H4S	1.879190	-1.734580	-0.452230
H5	-0.532770	-2.489760	-0.169040
H7A	-0.570350	-0.875120	2.282950
H7S	-2.038720	-0.998100	1.285310
H8A	-2.060530	-1.242510	-2.150790
H8B	-2.410130	0.457990	-1.824020
H8C	-2.788690	-0.770070	-0.615200
H9A	0.291450	-0.670410	-2.727610
H9B	1.303740	0.300500	-1.649580
H9C	-0.096260	1.027170	-2.442360
H10A	0.466020	2.660670	2.154480
H10B	0.845690	3.040570	0.481510
H10C	2.132940	2.488820	1.570620
---			

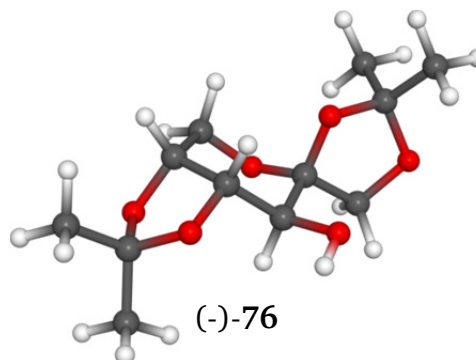
### 7.3.3 (-)-Menthol (-)-75



O	-0.445170	2.329730	-0.419170
H	0.065250	3.084880	-0.107040
C3	0.114280	1.137720	0.163630
H3	0.000990	1.194190	1.255960
C4	-0.680430	-0.067980	-0.360860
H4	-0.541910	-0.068580	-1.451890
C5	-0.053190	-1.365900	0.187640
H5E	-0.587160	-2.232410	-0.211840
H5A	-0.173720	-1.403100	1.276840
C6	1.439150	-1.481450	-0.147860
H6E	1.847160	-2.404390	0.279260
H6A	1.566080	-1.557340	-1.236250
C1	2.237190	-0.272810	0.363940
H1	2.155790	-0.260720	1.460320
C2	1.605480	1.022680	-0.170120
H2E	2.135960	1.892820	0.237290
H2A	1.718520	1.062640	-1.261380
C8	-2.209430	0.054350	-0.114920
H8	-2.490970	1.045920	-0.481730
C9	-2.615360	-0.018550	1.365700
H9C	-2.418370	-1.006590	1.792560
H9A	-2.088780	0.721760	1.974100
H9B	-3.687010	0.174910	1.472160
C10	-2.998810	-0.973690	-0.940700
H10B	-2.811060	-1.998870	-0.606410
H10C	-2.739180	-0.914220	-2.002270
H10A	-4.074480	-0.793970	-0.850850
C7	3.722860	-0.367220	0.002380
H7A	3.859860	-0.383790	-1.084220
H7B	4.170150	-1.279440	0.408830
H7C	4.283770	0.485600	0.396850

---

### 7.3.4 1.2:4.5-Di-O-isopropyliden-β-D-fructopyranose 76

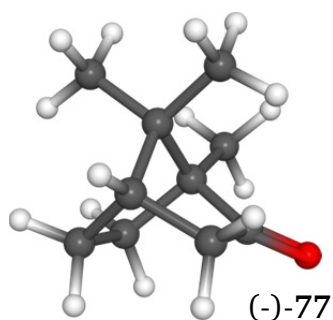


C6	-2.033210	-0.637090	1.537760
C10	3.327600	-0.050230	-0.029500
C11	4.408640	0.427320	-0.996030
C12	3.898670	-0.773490	1.179480
C1	-1.022490	-0.063420	0.521880
C2	0.189960	-0.956770	0.229670
C3	1.123090	-0.304510	-0.798260
C4	1.421720	1.162390	-0.475660
C5	0.258680	1.927210	0.135930
C8	-3.719020	1.464600	-0.002180
C9	-3.913660	-0.591360	-1.485210
C7	-3.184630	0.070680	-0.331860
H	0.519700	-2.804560	-0.285670
H8A	-4.778470	1.401230	0.255710
H8C	-3.176840	1.901080	0.837930
H9B	-3.838130	0.025160	-2.383020
H9A	-4.969360	-0.713970	-1.235270
H9C	-3.474620	-1.569910	-1.681410
H11A	3.968030	0.977490	-1.829590
H11B	5.115730	1.078250	-0.477210
H11C	4.951440	-0.429820	-1.400030
H12C	4.564670	-0.108590	1.733680
H12B	4.469010	-1.646570	0.856520
H6B	-2.147190	0.064650	2.368870
H12A	3.094930	-1.097950	1.841640
H6A	-1.737820	-1.616050	1.912370
H2	0.729520	-1.048690	1.178310
H3	0.709550	-0.439170	-1.798990
H4	1.740770	1.693470	-1.381310
H5A	-0.379540	2.290370	-0.675370
H5B	0.628650	2.783980	0.699180
H8B	-3.608800	2.123100	-0.866660
O6	-3.245460	-0.788790	0.804880
O1	-1.777360	0.127850	-0.654150



O2	-0.254290	-2.234930	-0.206370
O3	2.416660	-0.920670	-0.752310
O4	2.523600	1.040920	0.429990
O5	-0.527330	1.161190	1.054730
---			

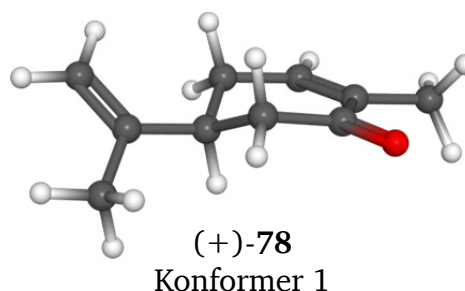
### 7.3.5 (-)-Campher 77



C10	-0.528660	-1.900730	-1.099440
C1	-1.443430	0.058900	0.287160
C2	-0.294680	-0.506870	-0.548870
C5	0.591970	1.268630	0.598370
C4	0.575370	1.786940	-0.858300
C7	0.918360	-0.251630	0.421790
C9	2.293970	-0.518680	-0.207340
C8	0.841610	-1.068240	1.724740
C3	-0.077090	0.604330	-1.635070
C6	-0.875470	1.244580	1.072210
H6T	-1.431460	2.158220	0.845990
H10B	-0.679100	-2.629240	-0.298500
H10C	0.320240	-2.227740	-1.705820
H10A	-1.420940	-1.920210	-1.730630
O	-2.588740	-0.338590	0.316770
H5	1.267170	1.809640	1.263620
H4C	1.581740	1.998890	-1.222840
H4T	0.000230	2.711370	-0.946860
H9C	2.443410	-1.590770	-0.363500
H9A	2.443720	-0.022090	-1.166100
H9B	3.082760	-0.174900	0.469430
H8B	1.033020	-2.125670	1.521970
H8A	-0.124060	-1.007320	2.230210
H8C	1.606280	-0.727410	2.429510
H3T	-1.017690	0.879190	-2.118290
H3C	0.578620	0.215770	-2.417020
H6C	-0.985700	1.057640	2.143250

---

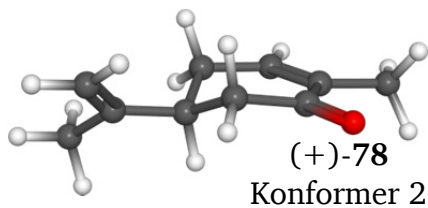
### 7.3.6 (+)-Carvon – Konformer 1 (+)-78-1



C10	3.491820	-0.442420	0.273930
C3	1.219220	-1.503450	0.161660
C2	1.999490	-0.408970	0.086170
C5	-0.894500	-0.140990	0.289340
C6	-0.114960	0.928160	-0.505260
C7	-2.395080	-0.041960	0.062560
C8	-3.061550	1.174740	0.660330
C9	-3.106230	-0.960720	-0.597500
C1	1.378980	0.901920	-0.224960
C4	-0.273550	-1.512600	0.000880
H4B	-0.706600	-2.276030	0.654260
H3	1.691030	-2.466630	0.343850
H10B	4.007490	-0.075180	-0.617980
H9T	-4.177030	-0.845450	-0.728670
H9C	-2.663880	-1.851390	-1.026350
H5	-0.724930	0.069840	1.355130
H6A	-0.245870	0.743380	-1.580490
H6B	-0.469890	1.940300	-0.308080
H8B	-4.139820	1.157970	0.493440
H8C	-2.669980	2.103490	0.233450
H8A	-2.881440	1.223970	1.740060
H4A	-0.505360	-1.830050	-1.025540
H10A	3.796220	0.206400	1.099920
H10C	3.834920	-1.457060	0.483690
O	2.049170	1.924270	-0.294960

---

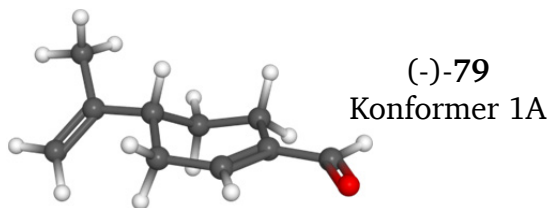
### 7.3.7 (+)-Carvon – Konformer 2 (+)-78-2



C10	3.456240	-0.693630	0.082170
C3	1.110850	-1.475380	-0.350300
C2	1.973120	-0.484160	-0.058730
C5	-0.894370	-0.053250	0.253580
C6	-0.018460	1.136210	-0.155700
C7	-2.388060	0.150970	0.054350
C8	-3.276610	-0.880600	0.708350
C9	-2.906870	1.171000	-0.635020
C1	1.457800	0.897970	0.108800
C4	-0.377980	-1.320110	-0.461850
H4B	-0.857190	-2.217890	-0.061950
H3	1.505050	-2.475140	-0.520480
H10B	4.009510	-0.073070	-0.628370
H9T	-3.980670	1.277480	-0.747970
H9C	-2.296340	1.932580	-1.104830
H5	-0.740640	-0.218750	1.329900
H6A	-0.115300	1.319570	-1.234740
H6B	-0.310180	2.055340	0.355380
H8B	-4.331570	-0.633740	0.578240
H8C	-3.068990	-0.947740	1.782150
H8A	-3.111930	-1.879810	0.292220
H4A	-0.656840	-1.281050	-1.525170
H10A	3.797800	-0.405790	1.080430
H10C	3.719360	-1.739280	-0.087010
O	2.202990	1.824150	0.402280

---

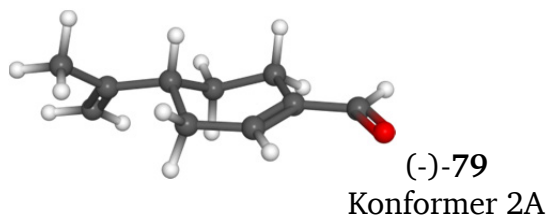
### 7.3.8 (-)-Perillaaldehyd – Konformer 1A (-)-79-1A



C1	-3.292320	0.337200	-0.028230
C3	-1.268150	-1.026720	-0.162850
C2	-1.822310	0.184030	0.020080
C5	1.039050	-0.000870	-0.267700
C6	0.449030	1.073470	0.676130
C8	2.535290	-0.177350	-0.059810
C9	3.397560	0.865840	-0.729280
C10	3.079900	-1.163430	0.659000
C7	-0.993370	1.420920	0.287300
C4	0.207240	-1.287190	-0.145940
H4A	0.464070	-1.986840	-0.949100
H3	-1.928130	-1.874590	-0.325730
O1	-4.098540	-0.552190	-0.237020
H1	-3.654150	1.370980	0.147990
H10T	4.154980	-1.227730	0.790980
H10C	2.492060	-1.936310	1.139560
H5	0.905840	0.371430	-1.293310
H6B	0.473350	0.685260	1.700770
H6A	1.061140	1.978500	0.664840
H9B	4.453610	0.729040	-0.490160
H9C	3.108830	1.878680	-0.429490
H9A	3.282560	0.816510	-1.818170
H7A	-0.996540	2.063680	-0.603110
H7B	-1.461470	2.012260	1.082580
H4B	0.440540	-1.818740	0.786290

---

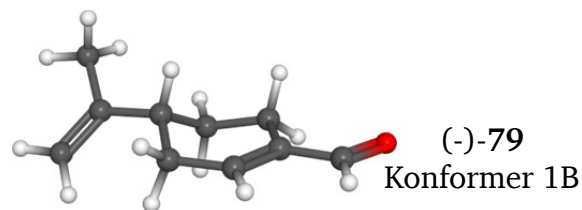
### 7.3.9 (-)-Perillaaldehyd – Konformer 2A (-)-79-2A



C1	3.307000	0.168420	0.112160
C3	1.191140	-0.971840	-0.337090
C2	1.829160	0.140860	0.062670
C5	-1.052000	0.046290	0.302700
C6	-0.368500	1.380170	-0.034010
C8	-2.543270	-0.013720	0.009890
C9	-3.281470	-1.179810	0.623200
C10	-3.182630	0.891920	-0.736290
C7	1.084410	1.396170	0.458000
C4	-0.298720	-1.108870	-0.401770
H4A	-0.580600	-2.076610	0.026270
H3	1.787220	-1.829690	-0.637210
O1	4.049850	-0.758910	-0.157290
H1	3.739580	1.140350	0.426750
H10T	-4.247900	0.807540	-0.924950
H10C	-2.679570	1.740560	-1.183410
H5	-0.936860	-0.114710	1.384570
H6B	-0.380590	1.535490	-1.118870
H6A	-0.918880	2.211200	0.414340
H9B	-4.350870	-1.130110	0.410750
H9C	-3.146650	-1.196210	1.710610
H9A	-2.907820	-2.137350	0.245730
H7A	1.109430	1.510730	1.549830
H7B	1.604120	2.272820	0.055190
H4B	-0.600060	-1.160270	-1.458120

— — —

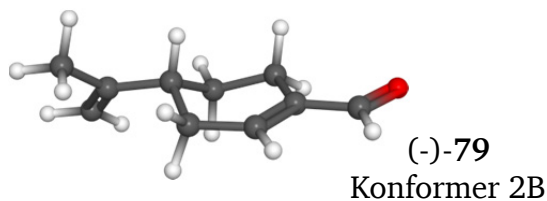
### 7.3.10 (-)-Perillaaldehyd – Konformer 1B (-)-79-1B



C1	3.285160	0.288650	-0.145060
C3	1.115350	1.334750	-0.231640
C2	1.824210	0.206570	-0.038490
C5	-1.037140	0.018260	-0.272220
C6	-0.297350	-0.953550	0.677310
C8	-2.540980	0.002860	-0.045080
C9	-3.263960	-1.179020	-0.645610
C10	-3.205040	0.944970	0.631120
C7	1.173490	-1.117830	0.272600
C4	-0.380460	1.405000	-0.180760
H4A	-0.744610	2.057970	-0.981400
H3	1.649330	2.261640	-0.432260
O1	4.048790	-0.652290	-0.007760
H1	3.679620	1.299830	-0.371140
H10T	-4.277620	0.872910	0.778210
H10C	-2.720600	1.813340	1.060720
H5	-0.870050	-0.349640	-1.294570
H6B	-0.360570	-0.556930	1.697180
H6A	-0.784330	-1.931310	0.687640
H9B	-4.327860	-1.164590	-0.402690
H9C	-2.847410	-2.127850	-0.292260
H9A	-3.160470	-1.178170	-1.736730
H7A	1.256580	-1.771960	-0.604350
H7B	1.736960	-1.618450	1.065590
H4B	-0.658960	1.907590	0.755040

— — —

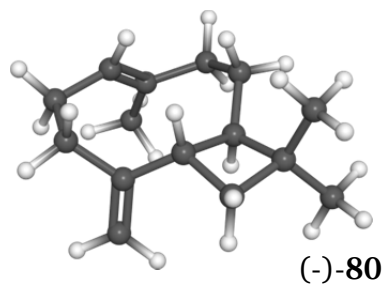
### 7.3.11 (-)-Perillaaldehyd – Konformer 2B (-)-79-2B



C1	-3.269050	0.438110	-0.061210
C3	-1.033330	1.257730	-0.434000
C2	-1.816570	0.229530	-0.059470
C5	1.038880	-0.025980	0.283610
C6	0.210260	-1.266890	-0.081320
C8	2.537500	-0.149820	0.056130
C9	3.385700	0.922170	0.698370
C10	3.092950	-1.134770	-0.655810
C7	-1.252520	-1.106700	0.352350
C4	0.463410	1.209060	-0.453320
H4A	0.852230	2.138290	-0.024370
H3	-1.501870	2.189090	-0.746560
O1	-4.094100	-0.397460	0.267570
H1	-3.594460	1.445420	-0.391030
H10T	4.167840	-1.184140	-0.796020
H10C	2.509360	-1.921090	-1.119070
H5	0.897450	0.154860	1.359290
H6B	0.247750	-1.427380	-1.164930
H6A	0.637060	-2.157180	0.387430
H9B	4.448780	0.743610	0.527560
H9C	3.212300	0.957870	1.779890
H9A	3.144850	1.916680	0.308450
H7A	-1.342400	-1.215400	1.440540
H7B	-1.869570	-1.903110	-0.073470
H4B	0.800030	1.207510	-1.500190

— — —

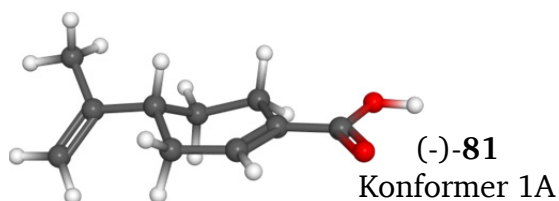
### 7.3.12 (-)-β-Caryophyllen (-)-80



C1	0.684280	-0.671680	0.173380
C2	0.706460	-2.215130	0.479090
C3	-0.793180	-2.259630	0.068230
C4	-0.892500	-0.719150	0.256350
C5	-1.802340	0.080490	-0.664090
C6	-1.916100	-0.196410	-1.967680
C7	-2.627080	1.208090	-0.053630
C8	-1.897310	2.585140	-0.033670
C9	-0.515040	2.390010	0.510910
C10	0.627760	2.323560	-0.181840
C11	1.843260	1.644840	0.435100
C12	1.515660	0.269080	1.058380
C13	0.793980	2.769320	-1.611990
C14	0.892020	-2.556700	1.963440
C15	1.668460	-3.038360	-0.375430
H1	0.967860	-0.535280	-0.876720
H3A	-1.462350	-2.871990	0.679270
H3B	-0.913550	-2.549490	-0.977770
H4	-1.179860	-0.509240	1.290520
H6E	-2.584570	0.370750	-2.608050
H6Z	-1.348120	-0.986150	-2.447720
H7A	-2.894240	0.938470	0.974320
H7B	-3.565380	1.320240	-0.605350
H8A	-2.485180	3.280190	0.577250
H8B	-1.874880	2.986330	-1.048680
H9	-0.491270	2.050300	1.545880
H11A	2.315950	2.283710	1.191500
H11B	2.596710	1.503590	-0.347260
H12A	1.008100	0.406870	2.018690
H12B	2.466570	-0.224360	1.294540
H13A	0.998370	1.914250	-2.267220
H13B	1.659070	3.438150	-1.695140
H13C	-0.074970	3.297060	-2.005010
H14A	0.213850	-1.989930	2.607280
H14B	0.689910	-3.620410	2.126840
H14C	1.914750	-2.359460	2.298940
H15A	1.519140	-4.111940	-0.214200

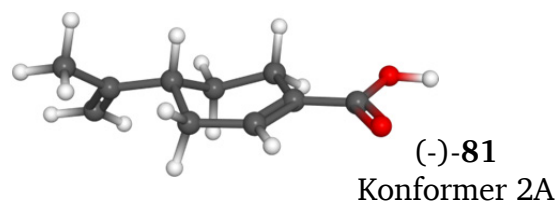
H15B	1.524530	-2.835680	-1.440990
H15C	2.711230	-2.809470	-0.127440
---			

### 7.3.13 (-)-Perillasäure – Konformer 1A (-)-81-1A



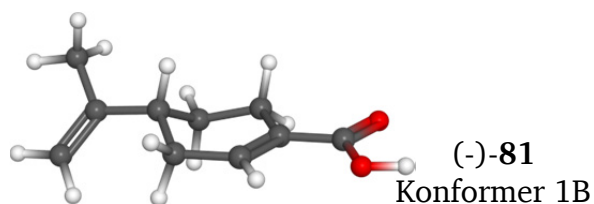
C1	2.960810	0.090850	-0.075490
C3	0.826680	1.231170	-0.139330
C2	1.479200	0.069220	0.020700
C5	-1.387650	0.022790	-0.266240
C6	-0.711980	-1.013800	0.660190
C8	-2.894370	0.069840	-0.064760
C9	-3.660490	-1.052550	-0.723060
C10	-3.525890	1.015550	0.637240
C7	0.758330	-1.235270	0.280490
C4	-0.665710	1.369040	-0.108790
H4A	-0.981160	2.068560	-0.890560
H3	1.409920	2.132480	-0.301710
O1A	3.656410	1.071140	-0.253780
O1B	3.504120	-1.145760	0.054010
H10T	-4.603220	0.989150	0.763880
H10C	-3.008710	1.842720	1.108000
H5	-1.218560	-0.315290	-1.298630
H6B	-0.778030	-0.649700	1.691970
H6A	-1.241160	-1.969140	0.627570
H9B	-4.726570	-0.998930	-0.495580
H9C	-3.292970	-2.032770	-0.402340
H9A	-3.538880	-1.012990	-1.811590
H7A	0.826910	-1.872130	-0.610260
H7B	1.267720	-1.785790	1.075870
H4B	-0.938820	1.849050	0.840080
H1	4.465650	-1.049340	-0.024200
---			

### 7.3.14 (-)-Perillasäure – Konformer 2A (-)-81-2A



C1	2.955160	-0.197010	0.001990
C3	0.756350	-1.145680	-0.348690
C2	1.477140	-0.058360	-0.035190
C5	-1.393430	0.055930	0.282430
C6	-0.637790	1.315740	-0.160820
C8	-2.895770	0.076100	0.047630
C9	-3.681300	-1.002620	0.755130
C10	-3.506730	0.978000	-0.726380
C7	0.831400	1.272690	0.280530
C4	-0.741300	-1.181540	-0.378880
H4A	-1.077970	-2.104980	0.103170
H3	1.283360	-2.063530	-0.591520
O1A	3.590540	-1.197630	-0.265590
O1B	3.571330	0.948630	0.387300
H10T	-4.581940	0.952390	-0.870550
H10C	-2.969970	1.765870	-1.240520
H5	-1.244770	-0.050190	1.367100
H6B	-0.681880	1.403990	-1.252420
H6A	-1.114360	2.209250	0.250600
H9B	-4.752730	-0.896700	0.575960
H9C	-3.507760	-0.963600	1.836460
H9A	-3.382540	-2.002940	0.424710
H7A	0.909790	1.470390	1.356930
H7B	1.388740	2.076230	-0.207470
H4B	-1.070910	-1.260760	-1.424800
H1	4.525530	0.777070	0.392210
---			

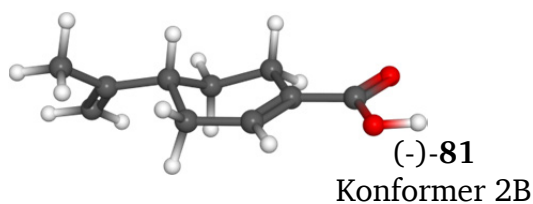
**7.3.15 (-)-Perillasäure – Konformer 1B (-)-81-1B**



C1	2.953250	-0.113980	-0.045260
C3	0.858720	1.174240	-0.125460
C2	1.478560	-0.007540	0.024580
C5	-1.388300	0.021480	-0.266240
C6	-0.739290	-1.041390	0.649850
C8	-2.893160	0.106760	-0.063840
C9	-3.688590	-0.988810	-0.732550
C10	-3.499810	1.062050	0.647120
C7	0.723110	-1.294570	0.263720
C4	-0.631420	1.346960	-0.097950
H4A	-0.927250	2.059840	-0.875370
H3	1.454320	2.068700	-0.272310
O1A	3.568060	-1.156710	0.070160
O1B	3.595000	1.062790	-0.257310
H10T	-4.577460	1.062540	0.773810
H10C	-2.961410	1.871030	1.125720
H5	-1.228760	-0.311870	-1.301690
H6B	-0.794640	-0.685900	1.685270
H6A	-1.293220	-1.982190	0.608350
H9B	-4.752910	-0.909110	-0.504530
H9C	-3.347190	-1.981370	-0.421160
H9A	-3.565720	-0.942250	-1.820670
H7A	0.774440	-1.916780	-0.638610
H7B	1.226790	-1.869740	1.045370
H4B	-0.893900	1.827540	0.853630
H1	4.544100	0.869770	-0.284420

---

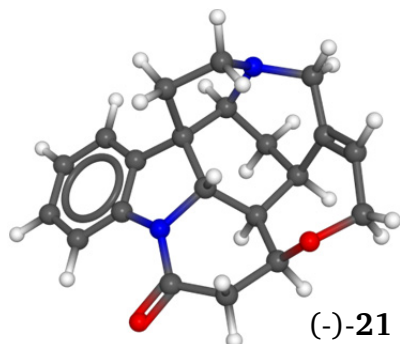
**7.3.16 (-)-Perillasäure – Konformer 2B (-)-81-2B**



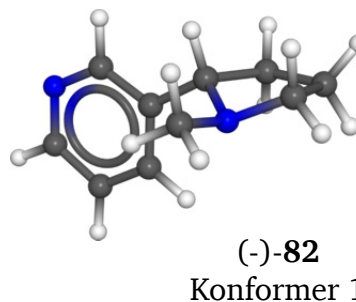
C1	2.957800	0.002050	0.053910
C3	0.788320	-1.092900	-0.331580
C2	1.478910	0.012100	-0.008950
C5	-1.396720	0.058100	0.288770
C6	-0.665660	1.337260	-0.140940
C8	-2.896350	0.044140	0.036230
C9	-3.664290	-1.059610	0.724260
C10	-3.519580	0.938240	-0.737040
C7	0.798550	1.321950	0.315060
C4	-0.709340	-1.162320	-0.368250
H4A	-1.025980	-2.093840	0.111900
H3	1.326710	-2.000650	-0.582220
O1A	3.634150	0.964940	0.359990
O1B	3.527600	-1.189730	-0.256630
H10T	-4.592190	0.888530	-0.893840
H10C	-2.995830	1.743100	-1.238050
H5	-1.258660	-0.047840	1.374860
H6B	-0.701490	1.431100	-1.232430
H6A	-1.166170	2.217200	0.271160
H9B	-4.736440	-0.973200	0.539030
H9C	-3.498820	-1.031760	1.807170
H9A	-3.343110	-2.049090	0.382380
H7A	0.862170	1.506430	1.394850
H7B	1.349590	2.140910	-0.154620
H4B	-1.030490	-1.250040	-1.416120
H1	4.486840	-1.076580	-0.179860

---

## 7.3.17 (-)-Strychnin (-)-21



O10	5,245346	-0,167644	12,026097
O12	9,849454	-0,090382	11,006911
N9	8,217212	1,003884	9,836469
N19	4,465435	3,451042	8,805222
C16	5,839694	3,831074	9,248096
C15	5,874527	4,15619	10,737313
C14	5,421061	2,915433	11,520501
C13	6,538402	1,869014	11,350757
C8	6,816099	1,495866	9,886402
C5	9,016816	1,928991	9,129324
C4	10,396776	1,922197	8,950244
C3	10,964775	2,971839	8,231327
C2	10,183186	3,99416	7,70328
C1	8,799897	3,975993	7,876726
C6	8,21681	2,940229	8,589145
C7	6,756055	2,645654	8,830766
C17	6,024906	2,186699	7,5465
C18	4,55603	2,258269	7,944084
C20	3,494458	3,312584	9,900022
C21	4,046785	2,474822	11,028101
C22	3,440211	1,386005	11,497153
C23	4,068291	0,479954	12,520888
C12	6,459585	0,567896	12,167882
C11	7,578358	-0,405886	11,726258
C10	8,672056	0,177185	10,841299
H16	6,157676	4,711484	8,680058
H15a	5,237946	5,017482	10,948368
H15b	6,888579	4,439252	11,026902
H14	5,349271	3,159061	12,587131
H13	7,44503	2,367612	11,714589
H8	6,14052	0,690119	9,593914
H4	10,999004	1,132777	9,369913
H3	12,037755	2,98723	8,085351
H2	10,647356	4,801415	7,15129
H1	8,191457	4,766209	7,452906
H17a	6,236259	2,908359	6,753831
H17b	6,339039	1,203025	7,196782
H18a	3,888826	2,344778	7,082957
H18b	4,267503	1,349594	8,490838
H20b	2,580546	2,872307	9,499828
H20a	3,223475	4,309801	10,260581

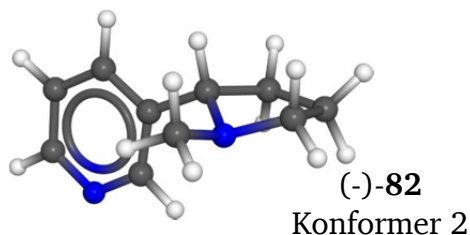
7.3.18 (-)-Nicotin – Konformer 1  
(-)-82-1

N1	-3.454000	0.043000	-0.522000
C2	-2.282000	0.541000	-0.106000
C3	-1.042000	-0.059000	-0.337000
C4	-1.040000	-1.267000	-1.039000
C5	-2.247000	-1.802000	-1.474000
C6	-3.426000	-1.111000	-1.194000
C7	0.238000	0.598000	0.133000
N8	1.161000	-0.338000	0.791000
C9	2.446000	0.365000	0.834000
C10	2.564000	1.016000	-0.551000
C11	1.094000	1.201000	-1.013000
C12	0.712000	-0.805000	2.094000
H2	-2.331000	1.477000	0.448000
H4	-0.104000	-1.778000	-1.231000
H5	-2.281000	-2.740000	-2.018000
H6	-4.385000	-1.502000	-1.522000
H7	-0.036000	1.409000	0.832000
H9A	3.257000	-0.332000	1.061000
H9B	2.442000	1.140000	1.623000
H10A	3.099000	0.358000	-1.239000
H10B	3.112000	1.959000	-0.506000
H11A	0.909000	0.667000	-1.945000
H11B	0.831000	2.248000	-1.178000
H12A	-0.237000	-1.336000	1.999000
H12B	0.577000	0.024000	2.812000
H12C	1.448000	-1.499000	2.509000

---

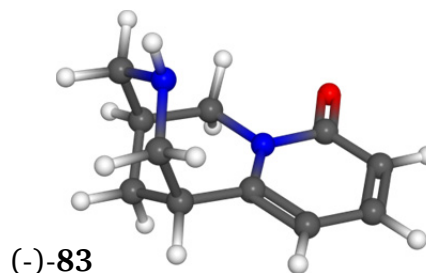
H22	2,477138	1,09106	11,092152
H23b	4,313224	1,030364	13,439997
H23a	3,38395	-0,323194	12,794769
H12	6,584944	0,821367	13,228711
H11a	8,075233	-0,862545	12,578666
H11b	7,091047	-1,209628	11,167702
---			

### 7.3.19 (-)-Nicotin – Konformer 2 (-)-82-2



N1	-2.203000	-1.824000	-1.439000
C2	-1.090000	-1.238000	-0.986000
C3	-1.065000	-0.010000	-0.313000
C4	-2.289000	0.624000	-0.104000
C5	-3.459000	0.031000	-0.572000
C6	-3.366000	-1.190000	-1.232000
C7	0.239000	0.614000	0.136000
N8	1.145000	-0.335000	0.797000
C9	2.447000	0.335000	0.819000
C10	2.569000	0.960000	-0.577000
C11	1.100000	1.186000	-1.022000
C12	0.697000	-0.776000	2.110000
H2	-0.160000	-1.772000	-1.157000
H4	-2.326000	1.573000	0.423000
H5	-4.424000	0.500000	-0.425000
H6	-4.257000	-1.683000	-1.611000
H7	-0.008000	1.442000	0.829000
H9A	3.242000	-0.380000	1.049000
H9B	2.471000	1.122000	1.595000
H10A	3.073000	0.274000	-1.261000
H10B	3.147000	1.885000	-0.555000
H11A	0.887000	0.652000	-1.950000
H11B	0.866000	2.239000	-1.192000
H12A	-0.265000	-1.286000	2.029000
H12C	0.587000	0.064000	2.819000
H12B	1.420000	-1.482000	2.527000
---			

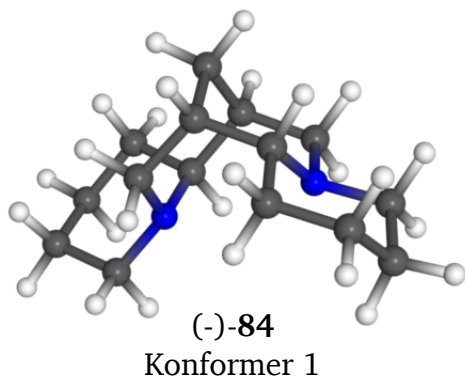
### 7.3.20 (-)-Cytisin (-)-83



C1	-0,891840	-0,498040	1,013760
C2	-0,999080	0,910240	1,646030
C4	-1,553090	1,861520	-0,522260
C5	-1,457060	0,471890	-1,173110
C6	-1,873380	-0,600060	-0,160480
C7	-0,056910	0,156900	-1,711200
C8	2,191030	-0,645790	-1,237980
C9	3,126630	-1,238840	-0,324060
C10	2,755520	-1,590870	0,942780
C11	1,435230	-1,368370	1,388700
C11A	0,520210	-0,781080	0,549440
H1	-1,135170	-1,231670	1,785530
H2A	-2,022720	1,013930	2,048510
H2E	-0,301240	1,001440	2,481410
H4A	-2,611910	2,049590	-0,268370
H4E	-1,243720	2,632490	-1,233000
H5	-2,133100	0,461130	-2,033150
H6A	-1,845720	-1,598420	-0,607650
H6E	-2,894720	-0,424430	0,189660
H7A	-0,126040	-0,558330	-2,534620
H7E	0,419030	1,050340	-2,116920
H9	4,129280	-1,399790	-0,698170
H10	3,476670	-2,048050	1,611910
H11	1,128020	-1,648830	2,387300
N	-0,677480	1,926610	0,648240
H	-0,691040	2,852190	1,060800
N	0,886730	-0,429590	-0,725140
O	2,445850	-0,326080	-2,407950
---			

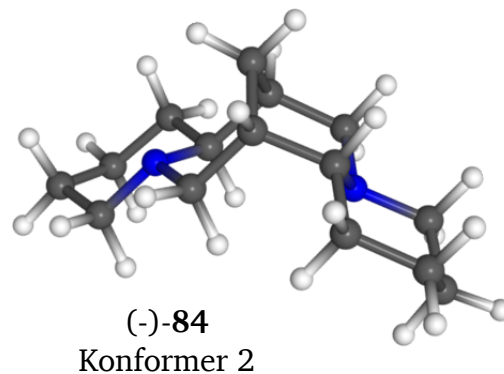


### 7.3.21 (-)-Sparteine (-) – Konformer 1 84-1



N1	1.552360	0.572880	-0.536100
C2	2.839140	0.751430	-1.207130
H2A	3.445810	1.526410	-0.692330
H2E	2.645730	1.124320	-2.217830
C3	3.637410	-0.550280	-1.271370
H3A	3.103090	-1.265670	-1.906470
H3E	4.607050	-0.358620	-1.742540
C4	3.820260	-1.140020	0.129920
H4A	4.475010	-0.483910	0.717960
H4E	4.315510	-2.114990	0.078940
C5	2.462760	-1.264670	0.829400
H5A	1.858450	-2.016690	0.311940
H5E	2.593570	-1.604660	1.862640
C6	1.707070	0.071750	0.838320
H6	2.330040	0.789760	1.417970
C7	0.359080	0.003240	1.596260
H7	0.599900	-0.286120	2.625700
C8	-0.292000	1.389860	1.583950
H8A	0.384800	2.141070	2.005870
H8E	-1.200100	1.396990	2.193770
C9	-0.591570	1.716380	0.115780
H9	-1.048660	2.709130	0.037710
C10	0.744310	1.787860	-0.639070
H10A	1.301920	2.663320	-0.245230
H10E	0.566610	1.982690	-1.702460
C11	-1.598240	0.707280	-0.480560
H11	-1.599440	0.848600	-1.572100
C12	-3.044180	0.979250	0.001460
H12A	-3.093750	0.928000	1.095050
H12E	-3.331160	1.998790	-0.280400
C13	-4.031360	-0.034640	-0.594590
H13A	-4.09610	0.118670	-1.680400

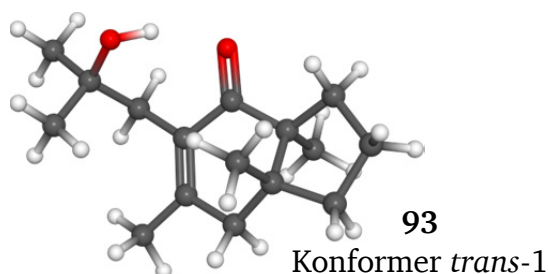
### 7.3.22 (-)-Sparteine (-) – Konformer 2 84-2



N1	1.540000	0.724340	-0.266540
N16	-1.696290	-0.821240	0.243430
C2	2.736960	1.278330	-0.904410
H2A	3.340940	1.846080	-0.167480
H2E	2.411730	1.996600	-1.663530
C3	3.613050	0.199570	-1.537580
H3A	3.065950	-0.274380	-2.360710
H3E	4.504850	0.666430	-1.967930
C4	3.996290	-0.855100	-0.495730
H4A	4.646210	-0.397880	0.261650
H4E	4.569510	-1.666550	-0.955080
C5	2.733980	-1.405470	0.175160
H5A	2.162370	-1.981290	-0.560180
H5E	2.997500	-2.092810	0.986250
C6	1.852220	-0.289630	0.754530
H6	2.426450	0.185020	1.578460
C7	0.545070	-0.830260	1.381810
H7	0.836950	-1.571390	2.132150
C8	-0.195530	0.330070	2.055360
H8A	0.458200	0.826850	2.780680
H8E	-1.079080	-0.023560	2.589570
C9	-0.580550	1.301390	0.934570
H9	-1.080690	2.178170	1.358900
C10	0.702350	1.805560	0.258800
H10A	1.266290	2.415240	0.992710
H10E	0.449410	2.469480	-0.575210
C11	-1.557940	0.614060	-0.067220
H11	-1.141930	0.724610	-1.087270
C12	-2.941290	1.279480	-0.048490
H12A	-3.332310	1.242390	0.976010
H12E	-2.826970	2.336960	-0.311020
C13	-3.923370	0.593410	-1.003150

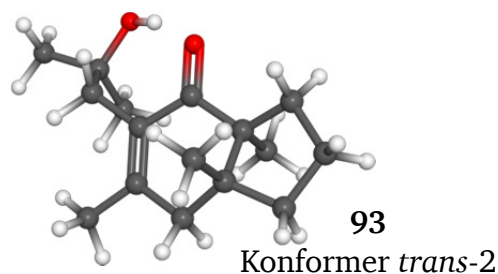
H13E	-5.037230	0.132080	-0.195700	H13A	-3.595140	0.755420	-2.038030
C14	-3.565080	-1.469860	-0.317790	H13E	-4.919190	1.039740	-0.915860
H14A	-3.626310	-1.677580	0.757330	C14	-3.976370	-0.911220	-0.719360
H14E	-4.217540	-2.194160	-0.817910	H14A	-4.445260	-1.087530	0.255430
C15	-2.117740	-1.651760	-0.807180	H14E	-4.584430	-1.427270	-1.469600
H15A	-2.106390	-1.550890	-1.901780	C15	-2.568930	-1.507140	-0.709300
H15E	-1.753440	-2.658150	-0.578630	H15A	-2.145030	-1.461600	-1.733360
N16	-1.169530	-0.684050	-0.258680	H15E	-2.609210	-2.565200	-0.431980
C17	-0.675710	-1.011420	1.076920	C17	-0.398390	-1.500810	0.341850
H17A	-1.479110	-1.0610	1.837080	H17A	-0.598800	-2.536110	0.632260
H17E	-0.243030	-2.015540	1.029420	H17E	0.090370	-1.532430	-0.645440
---				---			

### 7.3.23 4*H*-Indenon-Derivat 93– Konformer *trans*–93-1



O1	0.219470	-2.019780	-0.397430
O2	2.550160	-1.498320	0.993920
H3	1.848520	-1.920780	0.473390
C4	1.061760	2.783410	-0.564800
C5	0.233160	1.548630	-0.406200
C6	-1.199210	1.838180	-0.027310
C7	-1.937900	0.613920	0.487440
C8	-3.468460	0.659350	0.519030
C9	-3.889830	-0.832450	0.489370
C10	-2.648310	-1.640010	0.026710
C11	-1.683250	-0.567760	-0.484310
C12	-0.209850	-0.872860	-0.457880
C13	0.708650	0.289100	-0.577590
C14	2.133610	-0.051360	-0.936020
C15	3.078860	-0.414330	0.232100
C16	4.427330	-0.837330	-0.348040
C17	3.261790	0.750320	1.195830
C18	-2.043720	-0.245890	-1.949620
C19	-1.440520	0.294020	1.908530
H4A	0.508540	3.527580	-1.148170
H4B	2.024640	2.611390	-1.042990
H4C	1.248190	3.236520	0.416220
H6B	-1.703110	2.259570	-0.908990
H6A	-1.203380	2.642970	0.718940

### 7.3.24 4*H*-Indenon-Derivat 93– Konformer *trans*–93-2

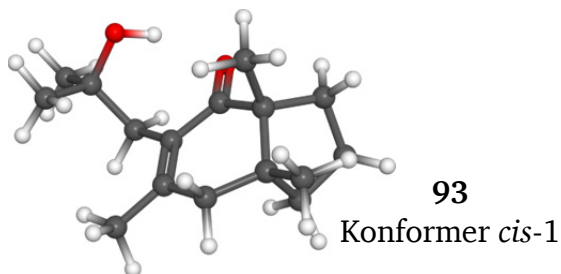


O1	-0.332800	-1.819510	-0.796500
O2	-3.010590	-1.817140	-0.151860
H3	-2.095470	-1.991700	-0.424850
C4	-0.897350	2.924560	0.198710
C5	-0.136110	1.642020	0.071660
C6	1.330780	1.786610	0.394870
C7	2.165520	0.646320	-0.163300
C8	3.587340	0.458210	0.376010
C9	3.893750	-1.039990	0.113290
C10	2.538220	-1.729130	-0.195590
C11	1.500580	-0.690990	0.238460
C12	0.124210	-0.764240	-0.367280
C13	-0.694260	0.470750	-0.331050
C14	-2.114260	0.358510	-0.834070
C15	-3.147000	-0.407670	0.027340
C16	-3.005410	-0.073950	1.509810
C17	-4.547460	-0.055140	-0.460040
C18	1.285580	-0.834300	1.762060
C19	2.256920	0.795680	-1.692480
H4A	-0.544170	3.478790	1.074180
H4B	-1.974470	2.793030	0.288850
H4C	-0.700170	3.563380	-0.671670
H6B	1.441820	1.860900	1.485980
H6A	1.671610	2.753990	0.003750

H8B	-3.856220	1.191870	-0.354970
H8A	-3.843400	1.182580	1.403460
H9B	-4.735990	-0.982400	-0.185910
H9A	-4.220080	-1.167100	1.475970
H10B	-2.890420	-2.370060	-0.749010
H10A	-2.201490	-2.196650	0.853430
H14B	2.116810	-0.911500	-1.615300
H14A	2.593880	0.769060	-1.491470
H16A	4.302780	-1.695380	-1.015320
H16B	4.895420	-0.024160	-0.911980
H16C	5.102760	-1.130140	0.460490
H17A	2.299350	1.065340	1.607460
H17B	3.900420	0.437960	2.026880
H17C	3.733140	1.605660	0.703010
H18A	-1.468180	0.585720	-2.360530
H18B	-1.843610	-1.127560	-2.565690
H18C	-3.107140	-0.014120	-2.046820
H19A	-0.362670	0.115600	1.948240
H19B	-1.661830	1.144010	2.561770
H19C	-1.938810	-0.580640	2.332370
---			

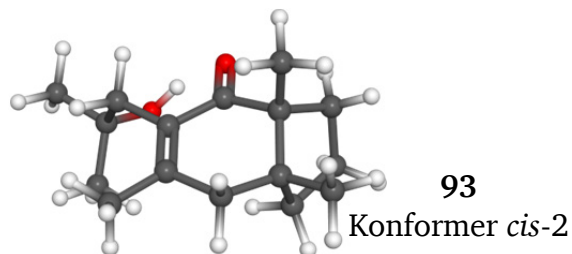
H8B	3.628910	0.683910	1.445970
H8A	4.302000	1.123320	-0.117250
H9B	4.378040	-1.492710	0.982140
H9A	4.586720	-1.160560	-0.723090
H10B	2.417420	-2.673640	0.339290
H10A	2.438240	-1.955250	-1.259720
H14B	-2.506750	1.360730	-1.013400
H14A	-2.095040	-0.135530	-1.813550
H16A	-2.027910	-0.386130	1.887180
H16B	-3.115120	1.000260	1.691210
H16C	-3.776050	-0.600060	2.079980
H17A	-4.635640	-0.238890	-1.534880
H17B	-5.283840	-0.678730	0.054370
H17C	-4.784490	0.994490	-0.262360
H18A	0.637390	-0.061030	2.179590
H18B	0.822210	-1.804260	1.963740
H18C	2.239640	-0.809430	2.293840
H19A	1.277860	0.779990	-2.178780
H19B	2.730570	1.753730	-1.929290
H19C	2.867560	0.011240	-2.144630
---			

### 7.3.25 4*H*-Indenon-Derivat 93– Konformer *cis*–93-1



O1	0.273230	-1.962250	-0.365090
O2	2.734290	-1.430470	0.818000
H3	2.040170	-1.899490	0.332450
C4	0.889980	2.856430	-0.377810
C5	0.140800	1.583040	-0.153030
C6	-1.248150	1.787740	0.367400
C7	-2.223670	0.641380	0.139760
C8	-2.610150	0.454160	-1.338660
C9	-3.113600	-0.996940	-1.444330
C10	-2.528450	-1.733800	-0.220550
C11	-1.585010	-0.729710	0.465920
C12	-0.183200	-0.844030	-0.141950
C13	0.647180	0.349650	-0.387580
C14	2.016600	0.085600	-0.962050
C15	3.128640	-0.301650	0.037950

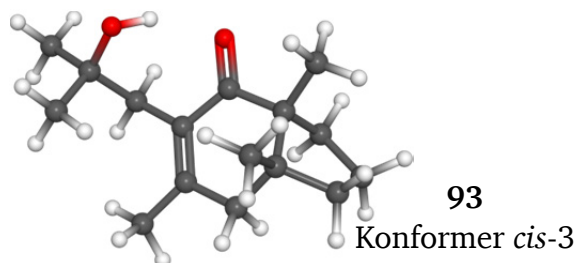
### 7.3.26 4*H*-Indenon-Derivat 93– Konformer *cis*–93-2



O1	-0.244930	-1.860350	-0.806610
O2	-2.548790	-1.612000	0.688280
H3	-1.841970	-1.916350	0.097420
C4	-0.959530	2.899070	-0.161570
C5	-0.153190	1.643500	-0.249520
C6	1.299070	1.849850	0.048400
C7	2.131940	0.604720	0.318200
C8	1.864360	-0.025150	1.697410
C9	2.343610	-1.485090	1.575930
C10	2.395750	-1.783070	0.061750
C11	1.752590	-0.566310	-0.621720
C12	0.231570	-0.739720	-0.648780
C13	-0.661220	0.431640	-0.575310
C14	-2.107280	0.176140	-0.922490
C15	-3.022000	-0.355910	0.202910

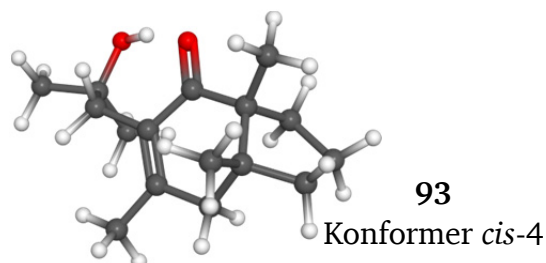
C16	4.389300	-0.659220	-0.747070	C16	-3.069660	0.593260	1.393070
C17	3.421840	0.819180	1.024780	C17	-4.424680	-0.559900	-0.366020
C18	-1.399220	-1.021840	1.959300	C18	2.184260	-0.402950	-2.082150
C19	-3.487310	0.907660	0.960710	C19	3.611950	0.979900	0.214480
H4A	0.824110	3.488120	0.515440	H4A	-0.419240	3.723540	-0.638840
H4B	1.941260	2.719310	-0.621180	H4B	-1.949580	2.823920	-0.608310
H4C	0.412760	3.421610	-1.187850	H4C	-1.086310	3.180240	0.890960
H6A	-1.168470	1.996160	1.445690	H6A	1.723520	2.399860	-0.806000
H6B	-1.655780	2.709720	-0.067360	H6B	1.389120	2.543620	0.895300
H8A	-3.354180	1.190270	-1.658040	H8A	2.367150	0.526300	2.497580
H8B	-1.727270	0.592740	-1.972160	H8B	0.790630	0.000770	1.913960
H9A	-4.206280	-1.035670	-1.431470	H9A	3.329020	-1.617030	2.030960
H9B	-2.796280	-1.456450	-2.383770	H9B	1.664740	-2.164750	2.096590
H10A	-3.319380	-2.015080	0.480940	H10A	3.429100	-1.879700	-0.283850
H10B	-1.993260	-2.647650	-0.482890	H10B	1.875720	-2.702100	-0.211440
H14B	1.925360	-0.736360	-1.680900	H14B	-2.563600	1.088040	-1.314400
H14A	2.362620	0.951570	-1.530660	H14A	-2.138720	-0.557340	-1.736150
H16A	4.191690	-1.494340	-1.425970	H16A	-2.067240	0.751480	1.799620
H16B	4.748160	0.189620	-1.337730	H16B	-3.495640	1.562080	1.116130
H16C	5.182620	-0.959540	-0.056980	H16C	-3.691250	0.157780	2.180460
H17A	2.516910	1.102850	1.568590	H17A	-4.396060	-1.249470	-1.214930
H17B	4.165220	0.479430	1.751370	H17B	-5.074000	-0.990790	0.401070
H17C	3.820420	1.701730	0.516100	H17C	-4.864650	0.385290	-0.699600
H18A	-0.761460	-0.276410	2.445950	H18A	1.763680	0.501090	-2.534550
H18B	-2.365560	-1.034160	2.469010	H18B	3.273350	-0.348840	-2.154580
H18C	-0.932210	-2.000750	2.094070	H18C	1.851720	-1.261000	-2.672950
H19A	-3.267700	1.001080	2.027990	H19A	3.867240	1.363460	-0.777510
H19B	-3.942540	1.848120	0.633100	H19B	3.840080	1.766360	0.941630
H19C	-4.234640	0.119360	0.836220	H19C	4.267710	0.132470	0.430530
---				---			

### 7.3.27 4H-Indenon-Derivat 93– Konformer *cis*–93-3



O1	0.388700	-2.050940	-0.426050
O2	2.740470	-1.387380	0.891050
H3	2.069370	-1.873530	0.388290
C4	0.836090	2.785370	-0.586030
C5	0.118880	1.490780	-0.377280
C6	-1.320220	1.661720	0.001840

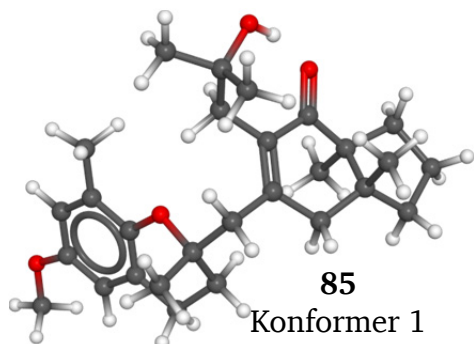
### 7.3.28 4H-Indenon-Derivat 93– Konformer *cis*–93-4



O1	-0.475660	-1.919720	-0.583330
O2	-3.094680	-1.712070	0.140190
H3	-2.187000	-1.954520	-0.113300
C4	-0.792400	2.877140	0.088080
C5	-0.093860	1.561550	-0.030090
C6	1.357650	1.612080	0.342840

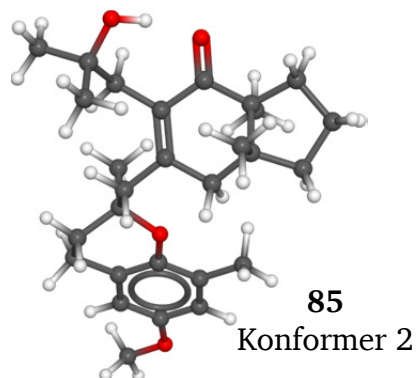
C7	-2.010930	0.464690	0.667300	C7	2.245570	0.558910	-0.329730
C8	-3.522640	0.571610	0.400810	C8	3.549730	0.420500	0.473810
C9	-3.738610	0.005400	-1.018740	C9	3.226640	-0.521620	1.651870
C10	-2.403870	-0.657470	-1.423550	C10	1.838230	-1.122270	1.351820
C11	-1.628860	-0.833080	-0.094690	C11	1.584900	-0.831370	-0.150460
C12	-0.137180	-0.942720	-0.351600	C12	0.088890	-0.840700	-0.408040
C13	0.679420	0.270840	-0.547980	C13	-0.693120	0.406290	-0.405920
C14	2.101170	0.035720	-0.991360	C14	-2.133980	0.309490	-0.848270
C15	3.138520	-0.258020	0.114240	C15	-3.168220	-0.288770	0.138440
C16	4.481450	-0.565900	-0.545360	C16	-2.960440	0.225270	1.560450
C17	3.282080	0.908270	1.082350	C17	-4.568840	0.061580	-0.350420
C18	-2.113710	-2.100560	0.610400	C18	2.245090	-1.921070	-0.998340
C19	-1.674110	0.443730	2.154490	C19	2.499100	0.961430	-1.779150
H4A	0.211120	3.466270	-1.174270	H4A	-0.554380	3.333420	1.055530
H4B	0.999550	3.274720	0.381810	H4B	-0.410800	3.565270	-0.676440
H4C	1.802030	2.684090	-1.077730	H4C	-1.875070	2.820010	-0.005290
H6A	-1.412940	2.535810	0.658570	H6A	1.748730	2.610320	0.112050
H6B	-1.853520	1.947430	-0.916930	H6B	1.421290	1.527610	1.437310
H8A	-4.074230	-0.013990	1.142190	H8A	4.330770	-0.008180	-0.161620
H8B	-3.865780	1.606230	0.502090	H8B	3.916100	1.398930	0.800760
H9A	-4.554570	-0.721670	-1.024110	H9A	3.983280	-1.305370	1.739100
H9B	-4.014730	0.785930	-1.732670	H9B	3.219360	0.009450	2.607330
H10A	-2.538940	-1.617460	-1.927910	H10A	1.778610	-2.194380	1.552710
H10B	-1.844490	-0.013600	-2.109460	H10B	1.070190	-0.644520	1.968780
H14B	2.104860	-0.821250	-1.674170	H14B	-2.481240	1.303750	-1.135310
H14A	2.464120	0.889440	-1.568040	H14A	-2.181170	-0.301280	-1.757490
H16A	4.388430	-1.423230	-1.218820	H16A	-1.978290	-0.070190	1.939980
H16B	4.851790	0.288520	-1.120870	H16B	-3.034030	1.316530	1.610900
H16C	5.221950	-0.812910	0.220450	H16C	-3.723030	-0.201370	2.217700
H17A	2.321260	1.144770	1.546950	H17A	-4.701680	-0.259170	-1.387850
H17B	3.986660	0.640230	1.874600	H17B	-5.312300	-0.454350	0.263600
H17C	3.659340	1.801340	0.575640	H17C	-4.755200	1.137870	-0.288410
H18A	-1.594700	-2.264200	1.557470	H18A	2.097150	-1.751660	-2.067820
H18B	-3.186940	-2.050220	0.810150	H18B	3.320100	-1.964340	-0.805050
H18C	-1.924320	-2.969930	-0.021030	H18C	1.812280	-2.891670	-0.752370
H19A	-0.596110	0.350350	2.323950	H19A	1.567560	1.032800	-2.349950
H19B	-2.006680	1.373880	2.626660	H19B	2.988030	1.940500	-1.815810
H19C	-2.170760	-0.382680	2.668120	H19C	3.153860	0.248230	-2.285340
--				--			

### 7.3.29 Chroman-2 85 – Konformer 1 85-1



C11	3.081030	-1.338570	-1.086520
C12	2.768420	0.131520	-1.101700
C13	1.764370	0.608810	-0.114430
C5	1.423820	-0.181500	0.937490
C6	2.078790	-1.522520	1.192470
C7	3.351410	-1.735300	0.388170
C8	3.865010	-3.169850	0.226040
C9	4.730880	-3.116390	-1.058840
C10	4.348550	-1.809420	-1.802740
O12	3.282530	0.896560	-1.909960
C18	1.870520	-2.064020	-1.708490
C19	4.480180	-0.892320	1.006280
C14	1.151430	1.964120	-0.385300
C15	1.981550	3.235060	-0.072720
O15	2.963930	3.468190	-1.078020
C16	2.670810	3.156340	1.287080
C17	1.043840	4.437360	-0.112620
C4	0.426920	0.242240	1.989810
C3	-1.047520	-0.183010	1.835910
C2	-1.229200	-1.662550	1.509370
O3	-1.565370	0.596370	0.743970
C1	-2.702100	-2.004830	1.340230
C1X	-2.789250	0.247820	0.237040
C2X	-3.390080	-0.984150	0.475930
C6X	-3.414850	1.210160	-0.576390
C3X	-4.637700	-1.262250	-0.097080
C5X	-4.646280	0.907720	-1.132520
C4X	-5.267550	-0.322300	-0.898470
C20	-1.786350	0.215670	3.112380
O4X	-6.477280	-0.501450	-1.497780
C8X	-7.136340	-1.731800	-1.288400
C7X	-2.751310	2.529390	-0.830680
H6B	2.282420	-1.607570	2.267030
H6A	1.357270	-2.319690	0.972320

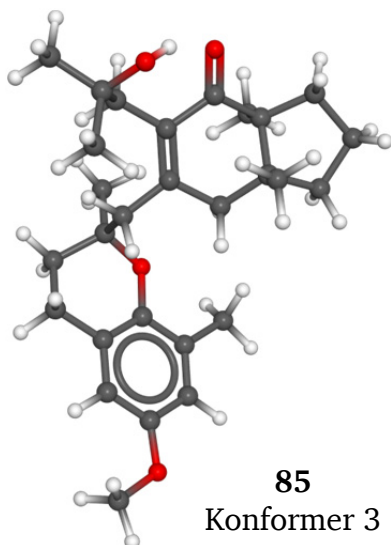
### 7.3.30 Chroman-2 85 – Konformer 2 85-2



C11	-2.800060	1.892970	-0.656150
C12	-3.283860	0.473930	-0.763230
C13	-2.356670	-0.581450	-0.278660
C5	-1.304150	-0.241820	0.512680
C6	-1.064100	1.171720	0.987430
C7	-2.260600	2.086630	0.784720
C8	-2.019120	3.599570	0.816880
C9	-3.203320	4.189440	0.008200
C10	-3.831950	3.014820	-0.787370
O12	-4.367310	0.191440	-1.263650
C18	-1.722740	2.089810	-1.742310
C19	-3.330720	1.755350	1.839630
C14	-2.643120	-1.985380	-0.762810
C15	-3.787040	-2.783720	-0.085730
O15	-5.059970	-2.338750	-0.542490
C17	-3.669900	-4.243400	-0.512240
C16	-3.737740	-2.678200	1.436200
C4	-0.298890	-1.246790	1.013250
C3	1.052300	-1.314870	0.272740
C2	1.913320	-2.387630	0.941200
O3	1.679340	-0.032330	0.457510
C1	3.304470	-2.435680	0.330050
C1X	3.027130	0.057350	0.225990
C2X	3.865670	-1.050640	0.162600
C6X	3.541430	1.359140	0.085160
C3X	5.235800	-0.862950	-0.060170
C5X	4.900470	1.516430	-0.127980
C4X	5.755710	0.413830	-0.207470
C20	0.885530	-1.568800	-1.220440
O4X	7.070020	0.694900	-0.425860
C8X	7.966040	-0.391690	-0.520470
C7X	2.626040	2.543010	0.164580
H6B	-0.776840	1.133310	2.045330
H6A	-0.176230	1.553470	0.469460

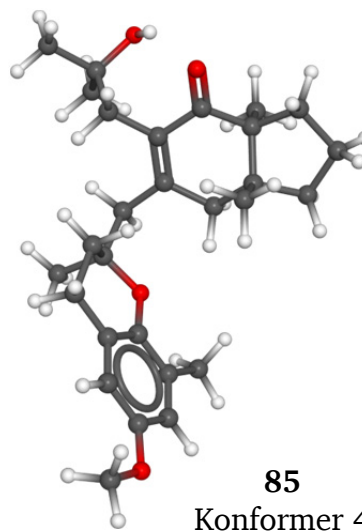
H8A	4.432050	-3.503460	1.099940	H8A	-1.978500	3.984460	1.840050
H8B	3.028570	-3.865080	0.103740	H8B	-1.062610	3.846530	0.345970
H9A	5.796350	-3.122750	-0.815590	H9A	-3.944070	4.646480	0.669190
H9B	4.551800	-3.995830	-1.682430	H9B	-2.857740	4.981480	-0.661020
H10A	4.174270	-1.971620	-2.868840	H10A	-4.020330	3.271240	-1.832500
H10B	5.137620	-1.058170	-1.725070	H10B	-4.790440	2.709750	-0.361470
H18A	0.931740	-1.854950	-1.192330	H18A	-0.877850	1.407150	-1.635910
H18B	1.756440	-1.736720	-2.746080	H18B	-2.171470	1.919970	-2.725610
H18C	2.028370	-3.145100	-1.722740	H18C	-1.342930	3.114250	-1.729290
H19A	4.235350	0.172000	1.051000	H19A	-3.652350	0.711290	1.802200
H19B	4.657660	-1.233550	2.030990	H19B	-2.915040	1.937170	2.835600
H19C	5.419980	-0.995390	0.460160	H19C	-4.219770	2.381350	1.737390
H14B	0.890430	2.019950	-1.449360	H14B	-2.881900	-1.945860	-1.832360
H14A	0.207910	2.030340	0.154710	H14A	-1.735960	-2.584640	-0.682160
H15	3.185260	2.607850	-1.475080	H15	-4.962220	-1.416140	-0.837460
H16A	3.373360	2.319490	1.322910	H17A	-3.656350	-4.322480	-1.603260
H16B	3.231810	4.078440	1.462610	H17B	-2.760860	-4.704180	-0.114280
H16C	1.949420	3.034810	2.101260	H17C	-4.532220	-4.803700	-0.140710
H17A	0.514100	4.475730	-1.068930	H16A	-3.866590	-1.642700	1.761450
H17B	0.306960	4.394760	0.694640	H16B	-4.548110	-3.272980	1.866500
H17C	1.623160	5.358850	-0.005980	H16C	-2.789880	-3.049100	1.839200
H4B	0.761970	-0.156980	2.953110	H4B	-0.072780	-1.019520	2.060740
H4A	0.421250	1.329220	2.093430	H4A	-0.715500	-2.255090	0.994510
H3X	-5.089210	-2.228580	0.097920	H3X	5.873930	-1.738390	-0.105900
H5X	-5.150740	1.633060	-1.763350	H5X	5.322300	2.510400	-0.240290
H20A	-1.573280	1.258910	3.359770	H20A	0.198080	-0.844220	-1.662280
H20B	-2.866860	0.111820	2.992130	H20B	1.845230	-1.483600	-1.735570
H20C	-1.471360	-0.412170	3.950720	H20C	0.493330	-2.573710	-1.400510
H8XA	-8.072470	-1.672890	-1.842560	H8XA	8.949610	0.040750	-0.700680
H8XB	-6.545130	-2.573230	-1.668010	H8XB	7.992580	-0.972150	0.409030
H8XC	-7.355490	-1.893620	-0.226580	H8XC	7.705200	-1.054460	-1.353740
H7XA	-1.813840	2.401420	-1.380510	H7XA	3.184490	3.473430	0.045930
H7XB	-3.402520	3.184730	-1.412070	H7XB	1.858740	2.499810	-0.615170
H7XC	-2.498280	3.031770	0.107770	H7XC	2.101070	2.574750	1.124330
H2A	-0.773540	-2.276360	2.291820	H2A	1.418400	-3.359180	0.855070
H2B	-0.705220	-1.872520	0.571550	H2B	1.983070	-2.148890	2.008440
H1A	-3.195810	-2.058170	2.318540	H1A	3.274820	-2.942330	-0.642830
H1B	-2.806210	-2.998820	0.894070	H1B	3.971410	-3.031680	0.960880
--				--			

### 7.3.31 Chroman-2 85 – Konformer 3 85-3



C11	2.982160	1.852220	0.214940
C12	3.400860	0.413370	0.092600
C13	2.327890	-0.609310	0.219810
C5	1.021400	-0.237260	0.164580
C6	0.594060	1.189230	-0.081490
C7	1.709470	2.053250	-0.646220
C8	1.538120	3.574830	-0.586130
C9	2.989130	4.120670	-0.634590
C10	3.929040	2.925930	-0.325570
O12	4.575100	0.088110	-0.047310
C18	2.756000	2.117160	1.717580
C19	1.951760	1.660350	-2.114820
C14	2.816580	-2.018800	0.458240
C15	3.220040	-2.853580	-0.780710
O15	4.233140	-2.189920	-1.532800
C16	2.050340	-3.079010	-1.729740
C17	3.771790	-4.194470	-0.298810
C4	-0.109100	-1.217260	0.307570
C3	-0.957490	-1.113790	1.601110
C2	-1.895130	-2.316650	1.702590
O3	-1.745370	0.088570	1.588710
C1	-2.849320	-2.378320	0.520030
C1X	-2.864590	0.117670	0.800300
C2X	-3.441120	-1.022040	0.247550
C6X	-3.445600	1.385330	0.608260
C3X	-4.589660	-0.894720	-0.544370
C5X	-4.584850	1.480490	-0.172580
C4X	-5.158800	0.350510	-0.762210
C20	-0.091810	-1.007350	2.842060
O4X	-6.271440	0.572990	-1.514720

### 7.3.32 Chroman-2 85 – Konformer 4 85-4

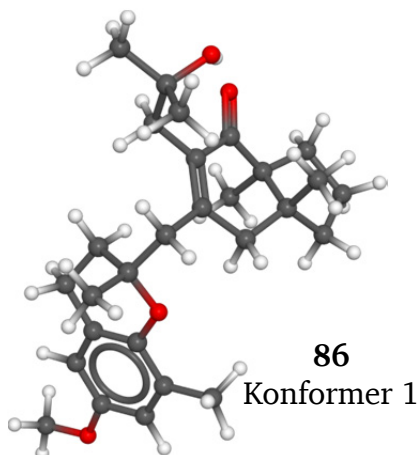


C11	2.932580	2.003230	-0.201680
C12	3.097500	0.659650	-0.858550
C13	2.321030	-0.466010	-0.264560
C5	1.299460	-0.212730	0.594000
C6	0.895280	1.187580	0.989340
C7	1.423230	2.247660	0.037480
C8	1.419490	3.704130	0.512650
C9	2.512350	4.385320	-0.351770
C10	3.360070	3.248120	-0.981740
O12	3.865950	0.478500	-1.795060
C18	3.757680	1.940060	1.102290
C19	0.628540	2.180470	-1.279240
C14	2.717040	-1.836590	-0.752460
C15	3.998030	-2.447960	-0.141340
O15	5.097750	-1.545780	-0.262330
C17	3.847340	-2.718130	1.348200
C16	4.325100	-3.741460	-0.885140
C4	0.509650	-1.306230	1.264820
C3	-0.921470	-1.577980	0.759150
C2	-0.993140	-1.671540	-0.762120
O3	-1.718990	-0.465880	1.206410
C1	-2.426360	-1.866270	-1.234580
C1X	-2.954540	-0.290030	0.644310
C2X	-3.357200	-0.919410	-0.528740
C6X	-3.807800	0.604540	1.315660
C3X	-4.635970	-0.661280	-1.039840
C5X	-5.064930	0.843080	0.786980
C4X	-5.490060	0.214540	-0.387050
C20	-1.442570	-2.840950	1.439940
O4X	-6.747530	0.527640	-0.806250



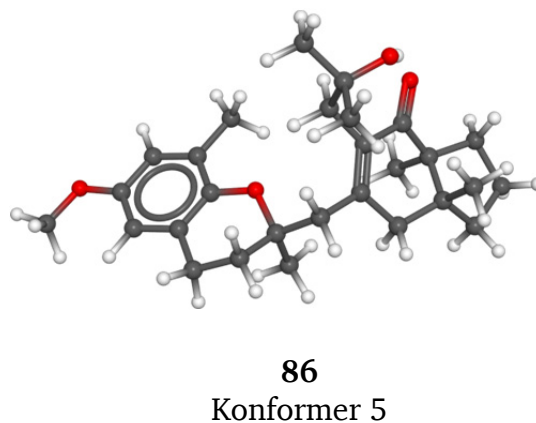
C8X	-6.894010	-0.544680	-2.111410	C8X	-7.214800	-0.082320	-1.990230
C7X	-2.847740	2.596940	1.257690	C7X	-3.351730	1.273890	2.576910
H6B	-0.273910	1.181850	-0.751810	H6B	-0.195580	1.222560	1.063030
H6A	0.216880	1.599390	0.864400	H6A	1.261670	1.364200	2.011370
H8A	0.923220	3.948520	-1.410010	H8A	0.438020	4.171660	0.389990
H8B	1.040110	3.870860	0.342380	H8B	1.668890	3.763730	1.576660
H9A	3.218090	4.547100	-1.614440	H9A	2.066810	5.009800	-1.130290
H9B	3.122270	4.927010	0.091160	H9B	3.130580	5.048790	0.258340
H10A	4.707430	3.182000	0.396760	H10A	4.433620	3.431730	-0.897280
H10B	4.438140	2.573870	-1.225480	H10B	3.144350	3.130010	-2.046210
H18A	2.009370	1.456600	2.161600	H18A	3.444060	1.135390	1.770010
H18B	3.698590	1.962140	2.250720	H18B	4.807880	1.769510	0.849090
H18C	2.447420	3.150970	1.890930	H18C	3.697680	2.886580	1.644890
H19A	2.234800	0.610860	-2.231290	H19A	0.728170	1.216190	-1.785180
H19B	1.028940	1.820600	-2.681190	H19B	-0.433550	2.335200	-1.065240
H19C	2.729250	2.268970	-2.581580	H19C	0.936670	2.957100	-1.982770
H14B	3.700040	-1.961460	1.104770	H14B	1.904470	-2.551160	-0.610280
H14A	2.072850	-2.591100	1.017140	H14A	2.875210	-1.767290	-1.835240
H15	4.596220	-1.473890	-0.986870	H15	4.968010	-1.022940	-1.063870
H16A	1.615560	-2.126680	-2.044700	H17A	3.573870	-1.804470	1.882420
H16B	2.407370	-3.601050	-2.621910	H17B	3.087200	-3.481770	1.536930
H16C	1.269480	-3.690830	-1.268030	H17C	4.798200	-3.077340	1.751580
H17A	4.632810	-4.038440	0.357870	H16A	4.493150	-3.539910	-1.947610
H17B	3.016500	-4.768050	0.247910	H16B	5.234190	-4.187810	-0.473240
H17C	4.101030	-4.787250	-1.156610	H16C	3.512240	-4.469530	-0.797950
H4B	-0.784130	-1.079000	-0.545520	H4B	1.049080	-2.252610	1.218490
H4A	0.256710	-2.242500	0.247510	H4A	0.416100	-1.054380	2.328810
H3X	-5.025220	-1.793120	-0.967240	H3X	-4.933590	-1.156730	-1.957290
H5X	-5.054240	2.445910	-0.334570	H5X	-5.744240	1.527900	1.285080
H20A	0.514100	-0.099010	2.821970	H20A	-1.302410	-2.769460	2.521780
H20B	-0.720950	-0.982860	3.735160	H20B	-2.508730	-2.980140	1.246360
H20C	0.581140	-1.865820	2.912980	H20C	-0.909010	-3.723840	1.076500
H8XA	-7.752440	-0.157470	-2.659130	H8XA	-8.225650	0.292760	-2.146500
H8XB	-6.220030	-1.053400	-2.810390	H8XB	-6.593280	0.186720	-2.852220
H8XC	-7.240550	-1.260470	-1.357020	H8XC	-7.246120	-1.173780	-1.893300
H7XA	-1.833200	2.785000	0.894200	H7XA	-4.140080	1.909030	2.985190
H7XB	-3.454130	3.481800	1.055400	H7XB	-3.071160	0.535890	3.334610
H7XC	-2.773970	2.466800	2.341630	H7XC	-2.466570	1.893360	2.400950
H2A	-2.464110	-2.210480	2.633010	H2A	-0.358490	-2.492340	-1.108200
H2B	-1.307250	-3.235260	1.784340	H2B	-0.585540	-0.747290	-1.183890
H1A	-3.651200	-3.095630	0.720800	H1A	-2.747520	-2.900610	-1.057820
H1B	-2.330890	-2.748730	-0.373460	H1B	-2.489000	-1.710800	-2.316110
--				--			

## 7.3.33

Chroman-4 86 – Konformer 1  
86-1

C11	-2.225680	2.030120	-0.854130
C12	-2.883840	0.690410	-1.034930
C13	-2.252430	-0.463540	-0.337810
C5	-1.294310	-0.250870	0.602640
C6	-0.904120	1.134020	1.062000
C7	-1.907340	2.199460	0.652980
C8	-1.457070	3.662770	0.706710
C9	-2.393100	4.383670	-0.297710
C10	-3.049470	3.280850	-1.169750
O12	-3.855870	0.537120	-1.766460
C18	-0.969670	2.034810	-1.749930
C19	-3.173140	2.060770	1.517880
C14	-2.723660	-1.820920	-0.801900
C15	-4.023860	-2.366120	-0.162580
O15	-5.089310	-1.428910	-0.296090
C16	-3.865130	-2.623300	1.329530
C17	-4.409280	-3.659040	-0.880720
C4	-0.563750	-1.374490	1.290670
C3	0.882740	-1.644760	0.831510
C2	0.978430	-1.858630	-0.676900
O3	1.637430	-0.478350	1.202230
C1	2.423980	-2.032260	-1.119150
C1X	2.871700	-0.299380	0.638840
C2X	3.310350	-0.999800	-0.479600
C6X	3.683780	0.675370	1.246820
C3X	4.583420	-0.731800	-0.999740
C5X	4.936630	0.921050	0.711280
C4X	5.397270	0.222490	-0.408580
C20	1.426080	-2.838520	1.612290
O4X	6.646530	0.550790	-0.840500
C8X	7.149750	-0.129140	-1.970390
C7X	3.189170	1.421190	2.449280

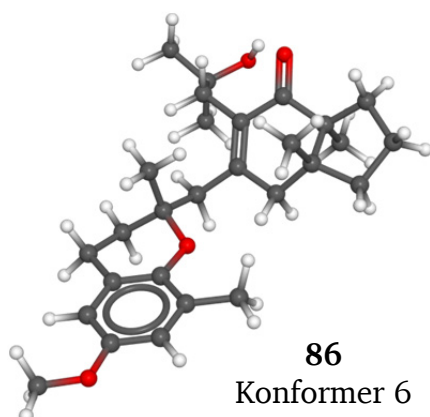
## 7.3.34

Chroman-4 86 – Konformer 5  
86-5

C11	3.412690	-1.027870	-1.040250
C12	2.885340	0.379520	-1.002870
C13	1.777670	0.649940	-0.045720
C5	1.458330	-0.269920	0.901490
C6	2.282180	-1.519200	1.128230
C7	3.629260	-1.483780	0.424920
C8	4.363390	-2.814110	0.225720
C9	5.298250	-2.552850	-0.982560
C10	4.785880	-1.262650	-1.674520
O12	3.300800	1.249440	-1.760130
C18	2.371680	-1.875240	-1.800280
C19	4.569130	-0.530330	1.184320
C14	1.040110	1.948780	-0.264270
C15	1.661660	3.230450	0.337740
O15	2.992350	3.432460	-0.135350
C16	1.745500	3.174430	1.857610
C17	0.808430	4.422250	-0.094800
C4	0.303340	-0.085020	1.854660
C3	-1.055790	-0.710320	1.480810
C2	-2.046810	-0.391280	2.603160
O3	-1.478370	-0.039310	0.281560
C1	-3.456330	-0.842380	2.249370
C1X	-2.798580	-0.137810	-0.070160
C2X	-3.798650	-0.501510	0.825040
C6X	-3.106360	0.186780	-1.404140
C3X	-5.127380	-0.555210	0.384450
C5X	-4.428510	0.130090	-1.811640
C4X	-5.445710	-0.242250	-0.928170
C20	-0.982210	-2.206720	1.202390
O4X	-6.704920	-0.266170	-1.446530
C8X	-7.760420	-0.639280	-0.587080
C7X	-2.017220	0.587700	-2.352370

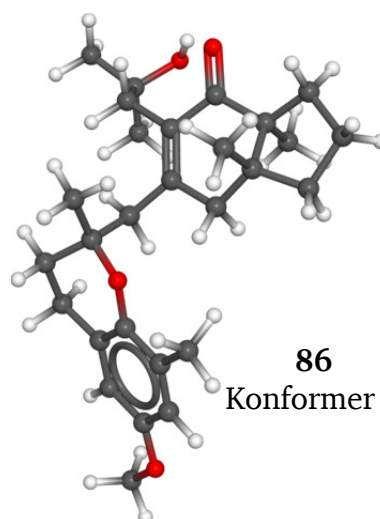
H6B	-0.778640	1.110200	2.151250	H6B	2.413310	-1.649070	2.210070
H6A	0.095830	1.356750	0.670190	H6A	1.707680	-2.395290	0.802660
H8A	-1.531070	4.075360	1.717150	H8A	4.912040	-3.115920	1.122720
H8B	-0.410260	3.755990	0.400990	H8B	3.652510	-3.615900	0.001830
H9A	-3.156270	4.967760	0.222760	H9A	6.335280	-2.430360	-0.659990
H9B	-1.829840	5.091130	-0.911610	H9B	5.287830	-3.402570	-1.669880
H10A	-3.028770	3.522870	-2.234810	H10A	4.718720	-1.369110	-2.759610
H10B	-4.097600	3.129130	-0.901980	H10B	5.448010	-0.415380	-1.482580
H18A	-0.266460	1.236300	-1.506670	H18A	1.376340	-1.831060	-1.354120
H18B	-1.276010	1.907670	-2.792460	H18B	2.292810	-1.502730	-2.825840
H18C	-0.443760	2.989560	-1.676340	H18C	2.684200	-2.920800	-1.854980
H19A	-3.648840	1.081230	1.421400	H19A	4.170650	0.484620	1.262770
H19B	-2.900080	2.195520	2.569310	H19B	4.712820	-0.910420	2.200740
H19C	-3.921070	2.819200	1.276120	H19C	5.554940	-0.466020	0.718670
H14B	-2.895190	-1.766890	-1.883120	H14B	0.961810	2.111200	-1.345790
H14A	-1.943410	-2.570340	-0.656980	H14A	0.017350	1.857350	0.101570
H15	-4.861140	-0.813430	-1.010440	H15	3.135350	2.843320	-0.893300
H16A	-3.542760	-1.716750	1.848570	H16A	2.310790	2.297840	2.186090
H16B	-4.828790	-2.928290	1.747050	H16B	2.262170	4.066770	2.222250
H16C	-3.142680	-3.421600	1.523860	H16C	0.751140	3.148360	2.313510
H17A	-4.575600	-3.469140	-1.945350	H17A	0.780600	4.493280	-1.186230
H17B	-3.629420	-4.421120	-0.782500	H17B	-0.218660	4.336990	0.273810
H17C	-5.335180	-4.056860	-0.456070	H17C	1.240840	5.347470	0.296200
H4B	-0.516350	-1.153600	2.363220	H4B	0.584190	-0.512490	2.823470
H4A	-1.107620	-2.313810	1.190050	H4A	0.120500	0.976860	2.024260
H3X	4.908980	-1.283220	-1.874780	H3X	-5.894380	-0.840680	1.095720
H5X	5.584580	1.666810	1.161370	H5X	-4.692840	0.374190	-2.835900
H20A	0.905080	-3.756430	1.325710	H20A	-0.578220	-2.743310	2.065470
H20B	2.493380	-2.977110	1.424470	H20B	-1.973580	-2.609620	0.983440
H20C	1.289660	-2.679540	2.685050	H20C	-0.351390	-2.404390	0.333930
H8XA	8.148040	0.270420	-2.145560	H8XA	-8.668890	-0.600550	-1.187140
H8XB	7.219670	-1.208220	-1.790570	H8XB	-7.624160	-1.657320	-0.203930
H8XC	6.529280	0.050530	-2.856060	H8XC	-7.855640	0.054660	0.256170
H7XA	2.932450	0.733520	3.260920	H7XA	-1.221920	-0.162690	-2.380520
H7XB	3.947140	2.118450	2.811160	H7XB	-2.411680	0.718550	-3.361750
H7XC	2.280750	1.987110	2.220000	H7XC	-1.548700	1.526790	-2.042170
H2A	0.536920	-0.993410	-1.182090	H2A	-2.033370	0.692340	2.764990
H2B	0.384300	-2.732980	-0.957600	H2B	-1.711890	-0.862780	3.531740
H1A	2.493840	-1.957140	-2.208780	H1A	-4.177840	-0.373080	2.925740
H1B	2.782000	-3.037110	-0.861870	H1B	-3.560810	-1.923790	2.403020
--				--			

### 7.3.35 Chroman-4 86 – Konformer 6 86-6



C11	-3.389780	1.739680	-0.042930
C12	-3.468800	0.399010	0.635660
C13	-2.429360	-0.599230	0.252410
C5	-1.319450	-0.203640	-0.423870
C6	-1.065560	1.236010	-0.801260
C7	-1.917150	2.214060	-0.009330
C8	-2.043780	3.646640	-0.538570
C9	-3.370240	4.160640	0.079030
C10	-4.141160	2.913780	0.588300
O12	-4.365830	0.114820	1.420070
C18	-3.932880	1.526380	-1.472410
C19	-1.386440	2.290650	1.433420
C14	-2.685440	-2.001770	0.743160
C15	-3.722810	-2.840810	-0.036350
O15	-4.963800	-2.143890	-0.143940
C16	-3.949790	-4.153260	0.711600
C17	-3.276510	-3.115320	-1.464740
C4	-0.266190	-1.171020	-0.897550
C3	1.080840	-1.208140	-0.146790
C2	1.900980	-2.377750	-0.693600
O3	1.759050	0.021820	-0.468100
C1	3.295780	-2.409740	-0.088520
C1X	3.110390	0.086970	-0.254030
C2X	3.909010	-1.037100	-0.074440
C6X	3.672150	1.376720	-0.264580
C3X	5.287360	-0.876310	0.116550
C5X	5.038130	1.506950	-0.079430
C4X	5.854020	0.389220	0.116960
C20	0.901310	-1.290900	1.363590
O4X	7.180250	0.644100	0.291900
C8X	8.040020	-0.459150	0.481270

### 7.3.36 Chroman-4 86 – Konformer 8 86-8



C11	-3.059710	1.677340	-0.615830
C12	-3.428700	0.349930	-0.009540
C13	-2.311200	-0.613220	0.198650
C5	-1.022870	-0.187690	0.133950
C6	-0.651470	1.253670	-0.114340
C7	-1.806330	2.214900	0.114310
C8	-1.690330	3.626290	-0.471260
C9	-3.161610	4.097970	-0.611980
C10	-4.052360	2.833940	-0.482910
O12	-4.587630	0.047170	0.247320
C18	-2.825380	1.408210	-2.118180
C19	-2.054830	2.351310	1.627290
C14	-2.737330	-2.017710	0.541860
C15	-3.219610	-2.903820	-0.629190
O15	-4.249990	-2.247110	-1.368040
C17	-2.109300	-3.183290	-1.630980
C16	-3.765470	-4.212630	-0.061600
C4	0.150190	-1.120150	0.259640
C3	0.998320	-1.032500	1.556530
C2	1.908340	-2.255950	1.660900
O3	1.818610	0.150560	1.541880
C1	2.856100	-2.343830	0.474700
C1X	2.939130	0.150070	0.754230
C2X	3.484380	-1.004490	0.201020
C6X	3.552490	1.402110	0.560910
C3X	4.635070	-0.907710	-0.592140
C5X	4.692870	1.467090	-0.221330
C4X	5.236130	0.322220	-0.811370
C20	0.138000	-0.897070	2.798060
O4X	6.352720	0.515470	-1.566210
C8X	6.942780	-0.617620	-2.166700

C7X	2.799040	2.575920	-0.477100	C7X	2.986240	2.629890	1.208720
H6B	0.001200	1.440360	-0.674380	H6B	0.201420	1.498800	0.526130
H6A	-1.255170	1.339430	-1.879720	H6A	-0.273480	1.332500	-1.144250
H8A	-1.184940	4.263440	-0.257730	H8A	-1.098650	4.286900	0.169430
H8B	-2.094060	3.650360	-1.631880	H8B	-1.193660	3.600050	-1.446160
H9A	-3.179430	4.857140	0.899440	H9A	-3.417250	4.829940	0.158440
H9B	-3.953940	4.711760	-0.662720	H9B	-3.317050	4.595540	-1.572630
H10A	-5.194000	2.926160	0.297270	H10A	-4.830630	2.791170	-1.248120
H10B	-4.117400	2.846140	1.678440	H10B	-4.559100	2.798250	0.484240
H18A	-3.378600	0.772320	-2.034350	H18A	-2.050420	0.662490	-2.305420
H18B	-4.973430	1.195270	-1.410950	H18B	-3.754050	1.038380	-2.561960
H18C	-3.916400	2.462290	-2.036030	H18C	-2.554230	2.329330	-2.639690
H19A	-1.420650	1.327080	1.948700	H19A	-2.326870	1.402640	2.098090
H19B	-0.342930	2.619760	1.414280	H19B	-1.141000	2.712660	2.109220
H19C	-1.944390	3.010130	2.036680	H19C	-2.846400	3.070390	1.849210
H14B	-1.757350	-2.574050	0.785700	H14B	-1.938520	-2.550360	1.061490
H14A	-3.041420	-1.925940	1.777630	H14A	-3.566870	-1.943310	1.255010
H15	-5.047340	-1.561770	0.622490	H15	-4.738930	-1.679150	-0.758900
H16A	-4.320180	-3.958090	1.722720	H17A	-1.683410	-2.249980	-2.008590
H16B	-4.694350	-4.756710	0.185330	H17B	-1.311640	-3.782320	-1.182130
H16C	-3.025970	-4.735290	0.790570	H17C	-2.516860	-3.740480	-2.479020
H17A	-3.081290	-2.179830	-1.995700	H16A	-4.603180	-4.016400	0.614680
H17B	-2.373180	-3.731970	-1.486450	H16B	-4.124410	-4.849390	-0.874820
H17C	-4.067240	-3.651070	-1.997300	H16C	-2.996800	-4.760290	0.492980
H4B	-0.657780	-2.188750	-0.896080	H4B	-0.173860	-2.156360	0.154320
H4A	-0.031330	-0.930030	-1.941820	H4A	0.822120	-0.922070	-0.585240
H3X	5.894970	-1.763940	0.253760	H3X	5.046580	-1.817340	-1.015160
H5X	5.496690	2.490910	-0.084120	H5X	5.186900	2.419840	-0.384800
H20A	0.440860	-2.241900	1.646150	H20A	-0.450930	0.021960	2.767690
H20B	1.864310	-1.216140	1.874050	H20B	-0.549150	-1.743180	2.880520
H20C	0.263800	-0.478810	1.719440	H20C	0.770780	-0.875320	3.688760
H8XA	9.041560	-0.046890	0.599020	H8XA	7.808730	-0.252660	-2.717860
H8XB	7.774550	-1.024430	1.382210	H8XB	7.273640	-1.343220	-1.414640
H8XC	8.026170	-1.131190	-0.384650	H8XC	6.252390	-1.107460	-2.863160
H7XA	2.031300	2.646970	0.299810	H7XA	3.618600	3.497240	1.010110
H7XB	3.389900	3.493630	-0.461820	H7XB	1.979670	2.849430	0.839550
H7XC	2.273800	2.519160	-1.435800	H7XC	2.902220	2.501470	2.292010
H2A	1.968540	-2.263300	-1.781560	H2A	1.298650	-3.159890	1.747270
H2B	1.373410	-3.315480	-0.496830	H2B	2.483050	-2.160580	2.588930
H1A	3.934490	-3.094410	-0.655360	H1A	2.323530	-2.697880	-0.417170
H1B	3.257560	-2.808010	0.933260	H1B	3.638280	-3.083640	0.671420
---				---			

### 7.3.37 Kristallstrukturdaten des Monomers 33

Empirical formula	C33 H31 N O2
Formula weight	473.59
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Orthorhombic, P 21 21 21
Unit cell dimensions	a = 8.9580(5) Å    alpha = 90 deg. b = 17.315(1) Å    beta = 90 deg. c = 17.636(1) Å    gamma = 90 deg.
Volume	2735.5(3) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.150 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.071 mm <sup>-1</sup>
F(000)	1008
Crystal size	0.48 x 0.28 x 0.20 mm
Theta range for data collection	2.55 to 25.18 deg.
Limiting indices	-10<=h<=10, -20<=k<=19, -21<=l<=20
Reflections collected / unique	10422 / 4376 [R(int) = 0.0264]
Completeness to theta = 25.18	98.3 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9860 and 0.9669
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	4376 / 1 / 328
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.605
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0859, wR2 = 0.1344
R indices (all data)	R1 = 0.1207, wR2 = 0.1466
Absolute structure parameter	0(3)
Largest diff. peak and hole	0.189 and -0.198 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 1309. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized Uij tensor.

	x	y	z	U(eq)
O(1)	9820(3)	3463(2)	3301(2)	42(1)
O(2)	8084(4)	2484(2)	5610(2)	58(1)
N(1)	9854(5)	2782(3)	4742(3)	46(1)
C(1)	9441(5)	3497(3)	2505(3)	42(1)
C(2)	10956(5)	3464(3)	2107(3)	43(1)
C(3)	12138(6)	3066(3)	2426(3)	52(1)
C(4)	13490(7)	2990(4)	2047(4)	69(2)
C(5)	13669(7)	3315(4)	1341(4)	73(2)
C(6)	12502(8)	3705(4)	1014(4)	74(2)
C(7)	11161(7)	3778(3)	1396(3)	62(2)
C(8)	8580(6)	2771(3)	2265(3)	45(1)
C(9)	8108(7)	2692(3)	1517(3)	68(2)
C(10)	7378(8)	2025(4)	1284(4)	89(2)
C(11)	7129(8)	1433(4)	1785(5)	98(3)
C(12)	7609(8)	1506(4)	2513(4)	85(2)
C(13)	8330(6)	2164(3)	2753(3)	60(2)
C(14)	8612(6)	4251(3)	2350(3)	46(1)
C(15)	9341(7)	4949(3)	2464(3)	57(2)
C(16)	8588(8)	5644(3)	2393(4)	72(2)
C(17)	7105(9)	5650(4)	2199(4)	77(2)
C(18)	6374(7)	4972(4)	2083(3)	69(2)
C(19)	7111(6)	4278(3)	2174(3)	55(2)
C(20)	8682(5)	3644(3)	3839(3)	45(1)
C(21)	9388(5)	3575(3)	4619(3)	43(1)
C(22)	10706(6)	4124(3)	4751(3)	51(1)
C(23)	10277(8)	4968(3)	4605(4)	94(2)
C(24)	11307(7)	4035(4)	5561(3)	74(2)
C(25)	9167(6)	2298(3)	5221(3)	45(1)
C(26)	9789(5)	1492(3)	5258(3)	41(1)
C(27)	10478(6)	1138(3)	4648(3)	47(1)
C(28)	10972(6)	389(3)	4702(3)	53(2)
C(29)	10801(6)	-21(3)	5371(3)	54(1)
C(30)	10119(7)	334(3)	5979(3)	58(2)
C(31)	9604(6)	1077(3)	5925(3)	54(2)
C(32)	11370(8)	-805(4)	5438(4)	74(2)
C(33)	11819(10)	-1420(4)	5517(4)	113(3)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 1309.  
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
O(1)	35(2)	53(2)	38(2)	0(2)	-2(2)	5(2)
O(2)	42(2)	74(3)	56(2)	2(2)	14(2)	-3(2)
N(1)	37(2)	57(3)	45(3)	6(3)	7(2)	6(2)
C(1)	35(3)	48(3)	42(3)	1(3)	-5(2)	-2(2)
C(2)	47(3)	38(3)	42(3)	-3(3)	0(3)	-6(3)
C(3)	46(3)	61(4)	50(3)	-1(3)	1(3)	-4(3)
C(4)	49(4)	82(5)	77(5)	-9(4)	-1(4)	-4(3)
C(5)	54(4)	81(5)	83(5)	-19(4)	19(4)	-14(4)
C(6)	83(5)	79(5)	61(4)	2(4)	27(4)	-18(4)
C(7)	68(4)	61(4)	57(4)	7(3)	7(3)	2(3)
C(8)	39(3)	43(3)	52(3)	-4(3)	-1(3)	-1(2)
C(9)	77(4)	68(4)	58(4)	-9(3)	-9(4)	-11(4)
C(10)	85(5)	99(6)	81(5)	-32(5)	-14(4)	-27(5)
C(11)	98(6)	75(5)	119(7)	-40(5)	10(5)	-40(5)
C(12)	98(5)	57(4)	99(6)	-12(4)	21(5)	-27(4)
C(13)	68(4)	48(3)	65(4)	-4(3)	2(3)	-6(3)
C(14)	50(3)	45(3)	42(3)	0(3)	-9(3)	4(3)
C(15)	65(4)	48(3)	58(4)	-3(3)	-5(3)	-5(3)
C(16)	98(5)	45(4)	74(5)	3(3)	2(4)	5(4)
C(17)	97(5)	67(5)	67(4)	6(4)	1(4)	35(5)
C(18)	62(4)	82(5)	64(4)	13(4)	-6(3)	18(4)
C(19)	56(3)	54(3)	55(3)	10(3)	-6(3)	9(3)
C(20)	34(3)	52(3)	50(3)	0(3)	-1(2)	3(3)
C(21)	39(3)	45(3)	45(3)	-1(3)	7(2)	10(2)
C(22)	49(3)	54(3)	50(3)	-4(3)	-1(3)	1(3)
C(23)	115(6)	63(4)	102(6)	-7(5)	-39(5)	-12(4)
C(24)	66(4)	96(5)	61(4)	-23(4)	-13(3)	9(4)
C(25)	34(3)	62(4)	40(3)	3(3)	-4(3)	-7(3)
C(26)	34(3)	51(3)	37(3)	4(3)	-3(2)	-8(3)
C(27)	52(3)	51(3)	39(3)	8(3)	0(3)	-7(3)
C(28)	61(4)	48(3)	50(3)	-3(3)	-1(3)	-8(3)
C(29)	57(3)	44(3)	61(4)	7(3)	-14(3)	-15(3)
C(30)	72(4)	57(4)	45(3)	14(3)	-8(3)	-16(3)
C(31)	49(3)	66(4)	46(3)	6(3)	4(3)	-10(3)
C(32)	100(5)	54(4)	68(4)	11(4)	-6(4)	-19(4)
C(33)	168(9)	55(5)	116(7)	19(5)	2(6)	3(6)



Table 5. Hydrogen coordinates (  $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 1309.

	x	y	z	U(eq)
H(1N)	10710(30)	2640(30)	4580(30)	56
H(3)	12027	2845	2903	63
H(4)	14273	2720	2270	83
H(5)	14575	3270	1087	87
H(6)	12613	3922	535	89
H(7)	10380	4044	1167	75
H(9)	8281	3088	1171	81
H(10)	7056	1979	785	106
H(11)	6639	987	1628	117
H(12)	7447	1105	2855	102
H(13)	8653	2200	3253	72
H(15)	10350	4950	2589	68
H(16)	9087	6107	2478	87
H(17)	6601	6116	2146	92
H(18)	5374	4976	1942	83
H(19)	6585	3818	2116	66
H(20A)	7853	3287	3791	54
H(20B)	8314	4164	3758	54
H(21)	8619	3697	4996	52
H(22)	11505	3984	4397	61
H(23A)	9881	5018	4101	140
H(23B)	11145	5289	4656	140
H(23C)	9536	5126	4966	140
H(24A)	10537	4166	5917	111
H(24B)	12145	4373	5632	111
H(24C)	11615	3510	5642	111
H(27)	10607	1409	4198	57
H(28)	11424	156	4286	63
H(30)	10006	65	6432	70
H(31)	9128	1304	6337	65
H(33)	12183	-1919	5582	136

### 7.3.38 Kristallstrukturdaten des HOSu-Aktivesters 53

Table 1. Crystal data and structure refinement for 1299.

Identification code	1299
Empirical formula	C13 H9 N O4
Formula weight	243.21
Temperature	293(2) K
Wavelength	0.71073 Å
Crystal system, space group	Monoclinic, P 21/n
Unit cell dimensions	a = 8.6058(8) Å    alpha = 90 deg. b = 5.9027(8) Å    beta = 94.482(9) deg. c = 23.400(2) Å    gamma = 90 deg.
Volume	1185.0(2) Å <sup>3</sup>
Z, Calculated density	4, 1.363 Mg/m <sup>3</sup>
Absorption coefficient	0.103 mm <sup>-1</sup>
F(000)	504
Crystal size	0.48 x 0.28 x 0.12 mm
Theta range for data collection	2.59 to 25.35 deg.
Limiting indices	-7<=h<=10, -7<=k<=3, -28<=l<=19
Reflections collected / unique	4041 / 2136 [R(int) = 0.0143]
Completeness to theta = 25.35	98.7 %
Absorption correction	Semi-empirical from equivalents
Max. and min. transmission	0.9878 and 0.9523
Refinement method	Full-matrix least-squares on F <sup>2</sup>
Data / restraints / parameters	2136 / 1 / 163
Goodness-of-fit on F <sup>2</sup>	1.063
Final R indices [I>2sigma(I)]	R1 = 0.0489, wR2 = 0.0896
R indices (all data)	R1 = 0.0774, wR2 = 0.1011
Largest diff. peak and hole	0.122 and -0.154 e.Å <sup>-3</sup>

Table 2. Atomic coordinates ( $\times 10^4$ ) and equivalent isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 1299. U(eq) is defined as one third of the trace of the orthogonalized  $U_{ij}$  tensor.

	x	y	z	U(eq)
C(1)	8087(2)	1074(4)	4560(1)	43(1)
C(2)	7344(3)	-955(4)	4425(1)	53(1)
C(3)	6716(3)	-2199(4)	4848(1)	57(1)
C(4)	6817(2)	-1430(4)	5411(1)	51(1)
C(5)	7572(3)	591(4)	5543(1)	58(1)
C(6)	8211(2)	1828(4)	5123(1)	54(1)
C(7)	8792(2)	2486(4)	4130(1)	47(1)
C(8)	10379(3)	2076(4)	2937(1)	55(1)
C(9)	10796(3)	3770(4)	2503(1)	70(1)
C(10)	9523(3)	5552(4)	2479(1)	63(1)
C(11)	8450(3)	4882(4)	2923(1)	51(1)
C(12)	6112(3)	-2729(4)	5849(1)	60(1)
C(13)	5518(3)	-3727(5)	6183(1)	74(1)
N(1)	9060(2)	2918(3)	3162(1)	49(1)
O(1)	8337(2)	1718(3)	3575(1)	53(1)
O(2)	9618(2)	4076(3)	4206(1)	71(1)
O(3)	10993(2)	318(3)	3081(1)	76(1)
O(4)	7272(2)	5777(3)	3054(1)	70(1)

Table 4. Anisotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 1299.  
The anisotropic displacement factor exponent takes the form:  
 $-2 \pi^2 [ h^2 a^{*2} U_{11} + \dots + 2 h k a^* b^* U_{12} ]$

	U11	U22	U33	U23	U13	U12
C(1)	44(1)	44(1)	41(1)	0(1)	1(1)	5(1)
C(2)	68(1)	51(1)	42(1)	-4(1)	6(1)	-3(1)
C(3)	68(1)	49(1)	54(1)	1(1)	9(1)	-6(1)
C(4)	49(1)	57(2)	49(1)	6(1)	7(1)	10(1)
C(5)	71(2)	67(2)	35(1)	-3(1)	3(1)	2(1)
C(6)	63(1)	53(1)	46(1)	-3(1)	-1(1)	-4(1)
C(7)	47(1)	49(1)	46(1)	-3(1)	2(1)	2(1)
C(8)	50(1)	59(2)	56(1)	-7(1)	5(1)	-1(1)
C(9)	57(1)	80(2)	76(2)	6(2)	22(1)	-9(1)
C(10)	72(2)	57(2)	62(2)	9(1)	19(1)	-7(1)
C(11)	55(1)	50(1)	50(1)	-1(1)	6(1)	-2(1)
C(12)	64(1)	65(2)	53(1)	5(1)	11(1)	4(1)
C(13)	89(2)	78(2)	58(2)	8(2)	18(1)	2(2)
N(1)	54(1)	50(1)	43(1)	4(1)	12(1)	-2(1)
O(1)	62(1)	56(1)	41(1)	3(1)	8(1)	-13(1)
O(2)	85(1)	69(1)	57(1)	-4(1)	2(1)	-30(1)
O(3)	74(1)	70(1)	85(1)	3(1)	9(1)	20(1)
O(4)	66(1)	73(1)	72(1)	8(1)	19(1)	17(1)

Table 5. Hydrogen coordinates (  $\times 10^4$ ) and isotropic displacement parameters ( $\text{\AA}^2 \times 10^3$ ) for 1299.

	x	y	z	U(eq)
H(2)	7269	-1480	4049	64
H(3)	6220	-3565	4757	68
H(5)	7648	1117	5918	69
H(6)	8729	3176	5216	65
H(9A)	10844	3057	2131	84
H(9B)	11801	4447	2614	84
H(10A)	9963	7039	2564	76
H(10B)	8968	5590	2102	76
H(13A)	5030	-4546	6457	89

---

## 7.4 Permutationsskript zum Erzeugen von Input-Dateien für hotFCHT

Das verwendete Permutationsskript ist im Folgenden am Beispiel der Permutation aller diastereotopen, nicht isochronen Gruppen des 4*H*-Indenon-Derivats **93** dargestellt. Es wird ein Templat benötigt, welches wie folgt aufgebaut sein muss:

```
-----
#INFOINFOINFOINFO

CalculateOnlyRDCs = 1
#OutputFileName = number 5 JNP 2008
RDCscaleweightswithdmax = 1
RDCMonteCarloOutput = 1
#RDCSuperimposeconformers = 1
#RDCNoErrorWeightInSVD = 1
#RDCLongNumberFormat = 1
#RDCRotateCoordinates = 1
#RDCPopulationStepSize = 1.0
#RDCQuadrupolarSplittingFactor = 1.0

NumberOfRDCs = 13

ExperimentalRDCsD =
C4  C5      -1.44 0.10 1.0
C6  <POS1A>    7.63 0.10 1.0
C6  <POS1B>    3.90 0.10 1.0
C8  <POS2A>    6.72 0.10 1.0
C8  <POS2B>    9.48 0.10 1.0
C10 <POS3A>    6.66 0.10 1.0
C10 <POS3B>    3.92 0.10 1.0
C14 <POS4A>   -10.34 0.10 1.0
C14 <POS4B>    -4.28 0.10 1.0
C16 C15      0.16 0.10 1.0
C17 C15      0.22 0.10 1.0
C18 C11      0.69 0.10 1.0
C19 C7       0.84 0.10 1.0

xyzcoordinates[JNP_2008_5]=
44
TEXT
xyz
-----
```

Unter xyz folgen die xyz-Koordinaten des Analyten. Bei mehreren zu berücksichtigenden Konformere sind die entsprechenden Schalter für SCST-, MCST-, MCMT-Analysen zu aktivieren.

---

Durch Anwendung des, im Folgenden dargestellten, Skripts auf das oben beschriebene Templat werden die gekennzeichneten Positionen permutiert und für jede Kombination eine Input-File für hotFCHT erzeugt.

```
-----

#!/bin/sh

POS1A="H6A"    ; POS1B="H6B"
POS2A="H8A"    ; POS2B="H8B"
POS3A="H10A"   ; POS3B="H10B"
POS4A="H14A"   ; POS4B="H14B"

FILE=JNP2008_5

for POS1 in 1 2 ; do
    for POS2 in 1 2 ; do
        for POS3 in 1 2 ; do
            for POS4 in 1 2 ; do
echo "${POS1A} ${POS1B} ${POS2A} ${POS2B} ${POS3A} ${POS3B} ${POS4A}
${POS4B}"
cat ${FILE}.template | \
    sed "s/<POS1A>/${POS1A}/g;s/<POS1B>/${POS1B}/g"      | \
    sed "s/<POS2A>/${POS2A}/g;s/<POS2B>/${POS2B}/g"      | \
    sed "s/<POS3A>/${POS3A}/g;s/<POS3B>/${POS3B}/g"      | \
    sed "s/<POS4A>/${POS4A}/g;s/<POS4B>/${POS4B}/g"      \
    > "${FILE}-${POS1A}-${POS1B}-${POS2A}-${POS2B}-${POS3A}-
${POS3B}-${POS4A}-${POS4B}.inp"

                TMP=${POS4A} ; POS4A=${POS4B} ; POS4B=${TMP}
            done
            TMP=${POS3A} ; POS3A=${POS3B} ; POS3B=${TMP}
        done
        TMP=${POS2A} ; POS2A=${POS2B} ; POS2B=${TMP}
    done
    TMP=${POS1A} ; POS1A=${POS1B} ; POS1B=${TMP}
done

-----
```

## 7.5 Literatur

- [1] B. Vogel, *Der informierte Arzt/ Gazette Medicinale* **1998**, 473-476.
- [2] E. W. Weiler, L. Nover, *Allgemeine und molekulare Botanik*, Thieme, **2008**.
- [3] D. J. Newman, G. M. Cragg, *Journal of Natural Products* **2012**, 75, 311-335.
- [4] Eine aktuelle Veröffentlichung relativiert die angesprochene Beschränkung auf kristallisierbare Analyten. Die Autoren beschreiben die Möglichkeit, nicht kristallisierbare Analyten in eine Kristallmatrix einzubringen und dann diese zu vermessen. Sehr vereinfacht beschrieben ergibt die Differenz der beladenen Kristallmatrix und der unbeladenen Matrix die Struktur des eingebrachten Analytens. Siehe hierzu Y. Inokuma, S. Yoshioka, J. Ariyoshi, T. Arai, Y. Hitora, K. Takada, S. Matsunaga, K. Rissanen, M. Fujita, *Nature* **2013**, 495, 461-466. Auch die Limitierung keinerlei Aussagen zur Dynamik eines Systems treffen zu können, ist nicht uneingeschränkt haltbar. So sind mechanistische Studien an Carbonylverbindungen bekannt, in denen Reaktionspfade "eingefroren" und innerhalb der kristallinen Umgebung untersucht wurden. So eindrucksvoll diese Arbeiten auch sind, stellen sie doch eine Ausnahme dar. Siehe hierzu H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, E. Shefter, *J Am Chem Soc* **1973**, 95, 5065-5067 und H. B. Bürgi, J. D. Dunitz, J. M. Lehn, G. Wipff, *Tetrahedron* **1974**, 30, 1563-1572.
- [5] B. Reif, M. Köck, R. Kerssebaum, H. Kang, W. Fenical, C. Griesinger, *J Magn Reson Ser A* **1996**, 118, 282-285.
- [6] A. G. Palmer, J. Cavanagh, P. E. Wright, M. Rance, *J Magn Reson* **1991**, 93, 151-170.
- [7] R. E. Hurd, B. K. John, *J Magn Reson* **1991**, 91, 648-653.
- [8] R. E. Hurd, *J Magn Reson* **1990**, 87, 422-428.
- [9] A. Bax, M. F. Summers, *J Am Chem Soc* **1986**, 108, 2093-2094.
- [10] A. Bax, D. G. Davis, *J Magn Reson* **1985**, 65, 355-360.
- [11] L. Braunschweiler, R. R. Ernst, *J Magn Reson* **1983**, 53, 521-528.
- [12] M. Karplus, *J Phys Chem-Us* **1960**, 64, 1793-1798.
- [13] A. W. Overhauser, *Phys Rev* **1953**, 92, 411-415.
- [14] A. Bax, D. G. Davis, *J Magn Reson* **1985**, 63, 207-213.
- [15] J. Jeener, B. H. Meier, P. Bachmann, R. R. Ernst, *J Chem Phys* **1979**, 71, 4546-4553.
- [16] N. Tjandra, A. Bax, *Science* **1997**, 278, 1111-1114.
- [17] G. Kummerlöwe, B. Luy, *Trac-Trend Anal Chem* **2009**, 28, 483-493.
- [18] J. H. Prestegard, C. M. Bougault, A. I. Kishore, *Chem Rev* **2004**, 104, 3519-3540.
- [19] J. R. Tolman, K. Ruan, *Chem Rev* **2006**, 106, 1720-1736.
- [20] T. J. Wenzel, C. D. Chisholm, *Prog Nucl Mag Res Sp* **2011**, 59, 1-63.
- [21] M. Hesse, H. Meier, B. Zeeh, *Spektroskopische Methoden in der organischen Chemie*, Thieme, **2005**.
- [22] S. Macura, R. R. Ernst, *Mol Phys* **1980**, 41, 95-117.



- 
- [23] T. J. Wenzel, *Discrimination of Chiral Compounds Using NMR Spectroscopy*, Wiley, **2007**.
- [24] T. J. Wenzel, C. D. Chisholm, *Chirality* **2011**, *23*, 190-214.
- [25] J. A. Dale, D. L. Dull, H. S. Mosher, *The Journal of Organic Chemistry* **1969**, *34*, 2543-2549.
- [26] T. R. Hoye, C. S. Jeffrey, F. Shao, *Nat. Protocols* **2007**, *2*, 2451-2458.
- [27] W. F. van Gunsteren, H. J. C. Berendsen, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1990**, *29*, 992-1023.
- [28] M. Karplus, J. A. McCammon, *Nat Struct Mol Biol* **2002**, *9*, 646-652.
- [29] M. H. Levitt, *Spin Dynamics: Basics of Nuclear Magnetic Resonance*, Wiley, **2001**.
- [30] F. Greffrath, *Diplomarbeit Ruhr-Universität Bochum* **2007**.
- [31] F. Capozzi, M. A. Cremonini, C. Luchinat, M. Sola, *Magnetic Resonance in Chemistry* **1993**, *31*, S118-S127.
- [32] J. Yan, A. D. Kline, H. Mo, M. J. Shapiro, E. R. Zartler, *The Journal of Organic Chemistry* **2003**, *68*, 1786-1795.
- [33] F. Kramer, M. V. Deshmukh, H. Kessler, S. J. Glaser, *Concepts in Magnetic Resonance Part A* **2004**, *21A*, 10-21.
- [34] A. Saupe, G. Englert, *Phys Rev Lett* **1963**, *11*, 462-&.
- [35] H. Sun, U. M. Reinscheid, E. L. Whitson, E. J. d'Auylergne, C. M. Ireland, A. Navarro-Vazquez, C. Griesinger, *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 14629-14636.
- [36] C. M. Thiele, V. Schmidts, B. Böttcher, I. Louzao, R. Berger, A. Maliniak, B. Stevansson, *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48*, 6708-6712.
- [37] C. M. Thiele, A. Marx, R. Berger, J. Fischer, M. Biel, A. Giannis, *Angew Chem Int Edit* **2006**, *45*, 4455-4460.
- [38] L. Verdier, P. Sakhaii, M. Zweckstetter, C. Griesinger, *J Magn Reson* **2003**, *163*, 353-359.
- [39] M. W. F. Fischer, J. A. Losoncz, J. L. Weaver, J. H. Prestegard, *Biochemistry-Us* **1999**, *38*, 9013-9022.
- [40] C. M. Thiele, A. Maliniak, B. Stevansson, *J Am Chem Soc* **2009**, *131*, 12878-+.
- [41] R. D. Spence, H. A. Moses, P. L. Jain, *J Chem Phys* **1953**, *21*, 380.
- [42] A. Saupe, *Z Naturforsch Pt A* **1964**, *A 19*, 161-+.
- [43] B. Deloche, E. T. Samulski, *Macromolecules* **1981**, *14*, 575-581.
- [44] C. Luchinat, G. Parigi, in *eMagRes*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**.
- [45] A. A. Bothner-By, in *eMagRes*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**.
- [46] F. H. Köhler, in *eMagRes*, John Wiley & Sons, Ltd, **2007**.
- [47] H. J. Sass, G. Musco, S. J. Stahl, P. T. Wingfield, S. Grzesiek, *J Biomol Nmr* **2000**, *18*, 303-309.
- [48] R. Tycko, F. J. Blanco, Y. Ishii, *J Am Chem Soc* **2000**, *122*, 9340-9341.
- [49] B. Luy, K. Kobzar, H. Kessler, *Angew Chem Int Edit* **2004**, *43*, 1092-1094.
- [50] C. Gayathri, N. V. Tsarevsky, R. R. Gil, *Chem-Eur J* **2010**, *16*, 3622-3626.
- [51] G. Kummerlöwe, E. F. McCord, S. F. Cheatham, S. Niss, R. W. Schnell, B. Luy, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 7087-7089.
- [52] P. W. Kuchel, B. E. Chapman, N. Muller, W. A. Bub, D. J. Philp, A. M. Torres, *J Magn Reson* **2006**, *180*, 256-265.
- [53] G. Kummerlöwe, F. Halbach, B. Laufer, B. Luy, *The Open Spectroscopy Journal* **2008**, *2*, 29-33.
- [54] S. Meier, D. Haussinger, S. Grzesiek, *J Biomol Nmr* **2002**, *24*, 351-356.

- [55] B. Luy, K. Kobzar, S. Knor, J. Furrer, D. Heckmann, H. Kessler, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 6459-6465.
- [56] J. C. Freudenberger, P. Spiteller, R. Bauer, H. Kessler, B. Luy, *J Am Chem Soc* **2004**, *126*, 14690-14691.
- [57] P. Haberz, J. Farjon, C. Griesinger, *Angew Chem Int Edit* **2005**, *44*, 427-429.
- [58] K. Kobzar, H. Kessler, B. Luy, *Angew Chem Int Edit* **2005**, *44*, 3145-3147.
- [59] J. C. Freudenberger, S. Knor, K. Kobzar, D. Heckmann, T. Paululat, H. Kessler, B. Luy, *Angew Chem Int Edit* **2005**, *44*, 423-426.
- [60] U. Eliav, G. Navon, *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 15956-15957.
- [61] G. Kummerlöwe, J. Auernheimer, A. Lendlein, B. Luy, *J Am Chem Soc* **2007**, *129*, 6080-+.
- [62] R. R. Gil, C. Gayathri, N. V. Tsarevsky, K. Matyjaszewski, *J Org Chem* **2008**, *73*, 840-848.
- [63] G. Kummerlöwe, S. Knor, A. O. Frank, T. Paululat, H. Kessler, B. Luy, *Chemical Communications* **2008**, 5722-5724.
- [64] G. Kummerlöwe, M. U. Kiran, B. Luy, *Chem-Eur J* **2009**, *15*, 12192-12195.
- [65] G. Kummerlöwe, M. Behl, A. Lendlein, B. Luy, *Chemical Communications* **2010**, *46*, 8273-8275.
- [66] A. Krupp, *Diplomarbeit TU Darmstadt* **2010**.
- [67] A. Krupp, *Vortrag FOR-934 Meeting Sep 09th 2011* **2011**.
- [68] P. Kaden, J. C. Freudenberger, B. Luy, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2012**, *50*, S22-S28.
- [69] M. Schmidt, H. Sun, A. Leonov, C. Griesinger, U. M. Reinscheid, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2012**, *50*, S38-S44.
- [70] T. Montag, C. M. Thiele, *Chem-Eur J* **2013**, *19*, 2271-2274.
- [71] C. Merle, G. Kummerlöwe, J. C. Freudenberger, F. Halbach, W. Stower, C. L. von Gostomski, J. Hopfner, T. Beskers, M. Wilhelm, B. Luy, *Angew Chem Int Edit* **2013**, *52*, 10309-10312.
- [72] P. Lesot, D. Merlet, J. Courtieu, J. W. Emsley, *Liquid Crystals* **1996**, *21*, 427-435.
- [73] L. Arnold, A. Marx, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 10342-10346.
- [74] B. Bendiak, *J Am Chem Soc* **2002**, *124*, 14862-14863.
- [75] A. Meddour, I. Canet, A. Loewenstein, J. M. Pechine, J. Courtieu, *J Am Chem Soc* **1994**, *116*, 9652-9656.
- [76] K. Czarniecka, E. T. Samulski, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1981**, *63*, 205-214.
- [77] C. M. Thiele, S. Berger, *Organic Letters* **2003**, *5*, 705-708.
- [78] V. Zwetkoff, *Acta Physicochim. URSS* **1942**, 132.
- [79] H. Stegemeyer, *Lyotrope Flüssigkristalle: Grundlagen, Entwicklung, Anwendung, Steinkopff*, **1999**.
- [80] J. Courtieu, J. P. Bayle, B. M. Fung, *Prog Nucl Mag Res Sp* **1994**, *26*, Part 2, 141-169.
- [81] R. M. Hornreich, *Phys Rev A* **1977**, *15*, 1767-1772.
- [82] C. M. Thiele, *Angew Chem Int Edit* **2005**, *44*, 2787-2790.
- [83] T. K. Attwood, J. E. Lydon, F. Jones, *Liquid Crystals* **1986**, *1*, 499-507.
- [84] M. Dama, S. Berger, *Carbohydr Res* **2013**, *377*, 44-47.
- [85] <http://www.kanto.co.jp/english/index.html>, [Produkt-Nr: 49124-26] **2014**.

- [86] H. Wang, M. Eberstadt, E. Olejniczak, R. Meadows, S. Fesik, *J Biomol Nmr* **1998**, *12*, 443-446.
- [87] P. Ram, J. H. Prestegard, *Biochim Biophys Acta* **1988**, *940*, 289-294.
- [88] S. Fraden, G. Maret, D. L. D. Caspar, R. B. Meyer, *Phys Rev Lett* **1989**, *63*, 2068-2071.
- [89] J. P. Bayle, J. Courtieu, E. Gabetty, A. Loewenstein, J. M. Pechine, *New J Chem* **1992**, *16*, 837-838.
- [90] M. Zweckstetter, A. Bax, *J Biomol Nmr* **2001**, *20*, 365-377.
- [91] M. R. Hansen, L. Mueller, A. Pardi, *Nat Struct Biol* **1998**, *5*, 1065-1074.
- [92] G. M. Clore, M. R. Starich, A. M. Gronenborn, *J Am Chem Soc* **1998**, *120*, 10571-10572.
- [93] J. Sass, F. Cordier, A. Hoffmann, M. Rogowski, A. Cousin, J. G. Omichinski, H. Löwen, S. Grzesiek, *J Am Chem Soc* **1999**, *121*, 2047-2055.
- [94] B. W. Koenig, J. S. Hu, M. Ottiger, S. Bose, R. W. Hendler, A. Bax, *J Am Chem Soc* **1999**, *121*, 1385-1386.
- [95] K. Fleming, D. Gray, S. Prasannan, S. Matthews, *J Am Chem Soc* **2000**, *122*, 5224-5225.
- [96] M. Rückert, G. Otting, *J Am Chem Soc* **2000**, *122*, 7793-7797.
- [97] H. Desvaux, J.-C. P. Gabriel, P. Berthault, F. Camerel, *Angewandte Chemie International Edition* **2001**, *40*, 373-376.
- [98] J. C. P. Gabriel, F. Camerel, B. J. Lemaire, H. Desvaux, P. Davidson, P. Batail, *Nature* **2001**, *413*, 504-508.
- [99] C. Aroulanda, M. Sarfati, J. Courtieu, P. Lesot, *Enantiomer* **2001**, *6*, 281-287.
- [100] C. M. Thiele, *The Journal of Organic Chemistry* **2004**, *69*, 7403-7413.
- [101] J. Lorieau, L. S. Yao, A. Bax, *J Am Chem Soc* **2008**, *130*, 7536-+.
- [102] S. M. Douglas, J. J. Chou, W. M. Shih, *P Natl Acad Sci USA* **2007**, *104*, 6644-6648.
- [103] A. Marx, B. Böttcher, C. M. Thiele, *Chemistry – A European Journal* **2010**, *16*, 1656-1663.
- [104] A. Marx, C. Thiele, *Chemistry – A European Journal* **2009**, *15*, 254-260.
- [105] C. M. Thiele, W. C. Pomerantz, N. L. Abbott, S. H. Gellman, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 502-504.
- [106] U. V. Reddy, N. Suryaprakash, *Chemical Communications* **2011**, *47*, 8364-8366.
- [107] M. Dama, S. Berger, *Organic Letters* **2012**, *14*, 241-243.
- [108] A. Krupp, M. Reggelin, *Magnetic resonance in chemistry : MRC* **2012**, *50 Suppl 1*, S45-52.
- [109] M. Dama, S. Berger, *Tetrahedron Lett* **2012**, *53*, 6439-6442.
- [110] N.-C. Meyer, A. Krupp, V. Schmidts, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Angewandte Chemie* **2012**, *124*, 8459-8463.
- [111] Lokesh, N. Suryaprakash, *Chemistry – A European Journal* **2012**, *18*, 11560-11563.
- [112] Lokesh, N. Suryaprakash, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 2049-2051.
- [113] H. Singh, M. Shukla, B. J. Rao, K. V. R. Chary, *Chemical Communications* **2013**, *49*, 11403-11405.
- [114] E. Troche-Pesqueira, M. M. Cid, A. Navarro-Vazquez, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2014**, *12*, 1957-1965.
- [115] J. Schilling, *Dissertation in Vorbereitung TU Darmstadt*.
- [116] N.-C. Meyer, *Dissertation TU Darmstadt* **2012**.

- 
- [117] G. Natta, G. Mazzanti, P. Corradini, *Att. accad. nazl. Lincei Rend. Classe sci. fis. mat. e. nat* **1958**, 25, 3 -12.
- [118] F. Ciardelli, E. Benedetti, O. Pieroni, *Die Makromolekulare Chemie* **1967**, 103, 1-18.
- [119] *Dynamisch bezieht sich in diesem Zusammenhang auf die energetische Helix-Inversionsbarriere. Als dynamisch werden solche Polymer-Rückgrate bezeichnet deren Helix-Inversion mit vergleichsweise geringer Aktivierungsenergie verknüpft ist, während zur Helix-Inversion starrer (oder steifer) Polymer-Rückgrate ein hoher Energiebeitrag zur Aktivierung notwendig ist.*
- [120] E. Yashima, K. Maeda, H. Iida, Y. Furusho, K. Nagai, *Chem Rev* **2009**, 109, 6102-6211.
- [121] J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Accounts of Chemical Research* **2005**, 38, 745-754.
- [122] T. Masuda, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2007**, 45, 165-180.
- [123] M. Shiotsuki, F. Sanda, T. Masuda, *Polymer Chemistry* **2011**, 2, 1044-1058.
- [124] Y. Kishimoto, P. Eckerle, T. Miyatake, M. Kainosho, A. Ono, T. Ikariya, R. Noyori, *J Am Chem Soc* **1999**, 121, 12035-12044.
- [125] J. Liu, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chem Rev* **2009**, 109, 5799-5867.
- [126] J. Z. Sun, H. Z. Chen, R. S. Xu, M. Wang, J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Chemical Communications* **2002**, 1222-1223.
- [127] P. P. S. Lee, J. W. Y. Lam, B. S. Li, T. W. H. Poon, B. Z. Tang, *Abstr Pap Am Chem S* **1999**, 218, U425-U425.
- [128] M. Nakamura, M. Tabata, T. Sone, Y. Mawatari, A. Miyasaka, *Macromolecules* **2002**, 35, 2000-2004.
- [129] M. Tabata, H. Takamura, K. Yokota, Y. Nozaki, T. Hoshina, H. Minakawa, K. Kodaira, *Macromolecules* **1994**, 27, 6234-6236.
- [130] V. Percec, J. G. Rudick, *Macromolecules* **2005**, 38, 7241-7250.
- [131] T. Nishimura, Y. Ichikawa, T. Hayashi, N. Onishi, M. Shiotsuki, T. Masuda, *Organometallics* **2009**, 28, 4890-4893.
- [132] H. Katagiri, T. Kaneko, M. Teraguchi, T. Aoki, *Chemistry Letters* **2008**, 37, 390-391.
- [133] S. Hadano, T. Kishimoto, T. Hattori, D. Tanioka, M. Teraguchi, T. Aoki, T. Kaneko, T. Namikoshi, E. Marwanta, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2009**, 210, 717-727.
- [134] T. Aoki, T. Kaneko, N. Maruyama, A. Sumi, M. Takahashi, T. Sato, M. Teraguchi, *J Am Chem Soc* **2003**, 125, 6346-6347.
- [135] K. Akagi, G. Piao, S. Kaneko, K. Sakamaki, H. Shirakawa, M. Kyotani, *Science* **1998**, 282, 1683-1686.
- [136] H. Onouchi, T. Hasegawa, D. Kashiwagi, H. Ishiguro, K. Maeda, E. Yashima, *Macromolecules* **2005**, 38, 8625-8633.
- [137] R. Nonokawa, E. Yashima, *J Am Chem Soc* **2002**, 125, 1278-1283.
- [138] K. Nagai, K. Maeda, Y. Takeyama, K. Sakajiri, E. Yashima, *Macromolecules* **2005**, 38, 5444-5451.
- [139] E. Yashima, T. Matsushima, Y. Okamoto, *J Am Chem Soc* **1995**, 117, 11596-11597.
- [140] E. Yashima, T. Matsushima, Y. Okamoto, *J Am Chem Soc* **1997**, 119, 6345-6359.
- [141] H. Onouchi, K. Maeda, E. Yashima, *J Am Chem Soc* **2001**, 123, 7441-7442.

- 
- [142] H. Onouchi, D. Kashiwagi, K. Hayashi, K. Maeda, E. Yashima, *Macromolecules* **2004**, *37*, 5495-5503.
- [143] T. Miyagawa, A. Furuko, K. Maeda, H. Katagiri, Y. Furusho, E. Yashima, *J Am Chem Soc* **2005**, *127*, 5018-5019.
- [144] E. Yashima, T. Nimura, T. Matsushima, Y. Okamoto, *J Am Chem Soc* **1996**, *118*, 9800-9801.
- [145] Y. Kamikawa, T. Kato, H. Onouchi, D. Kashiwagi, K. Maeda, E. Yashima, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 4580-4586.
- [146] T. Hasegawa, K. Maeda, H. Ishiguro, E. Yashima, *Polym. J* **2006**, *38*, 912-919.
- [147] R. Nonokawa, E. Yashima, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, *41*, 1004-1013.
- [148] M. A. Saito, K. Maeda, H. Onouchi, E. Yashima, *Macromolecules* **2000**, *33*, 4616-4618.
- [149] R. Nonokawa, M. Oobo, E. Yashima, *Macromolecules* **2003**, *36*, 6599-6606.
- [150] K. Maeda, Y. Takeyama, K. Sakajiri, E. Yashima, *J Am Chem Soc* **2004**, *126*, 16284-16285.
- [151] J. W. Y. Lam, B. Z. Tang, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2003**, *41*, 2607-2629.
- [152] K. Okoshi, K. Sakajiri, J. Kumaki, E. Yashima, *Macromolecules* **2005**, *38*, 4061-4064.
- [153] S.-i. Sakurai, S. Ohsawa, K. Nagai, K. Okoshi, J. Kumaki, E. Yashima, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 7605-7608.
- [154] A. R. Khokhlov, A. N. Semenov, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **1982**, *112*, 605-614.
- [155] A. R. Khokhlov, A. N. Semenov, *Physica A: Statistical Mechanics and its Applications* **1981**, *108*, 546-556.
- [156] T. Sato, A. Teramoto, in *Biopolymers Liquid Crystalline Polymers Phase Emulsion*, Vol. 126, Springer Berlin Heidelberg, **1996**, pp. 85-161.
- [157] H. Yamakawa, *Helical Wormlike Chains in Polymer Solutions*, Springer-Verlag GmbH, **1997**.
- [158] K. Okoshi, S.-i. Sakurai, S. Ohsawa, J. Kumaki, E. Yashima, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 8173-8176.
- [159] L. Jin, D. Uhrín, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2007**, *45*, 628-633.
- [160] P. Tzvetkova, S. Simova, B. Luy, *J Magn Reson* **2007**, *186*, 193-200.
- [161] A. Enthart, J. C. Freudenberger, J. Furrer, H. Kessler, B. Luy, *J Magn Reson* **2008**, *192*, 314-322.
- [162] M. Zweckstetter, *Nat. Protocols* **2008**, *3*, 679-690.
- [163] M. Zweckstetter, A. Bax, *J Am Chem Soc* **2000**, *122*, 3791-3792.
- [164] V. Schmidts, *Dissertation TU Darmstadt* **2013**.
- [165] A. Navarro-Vázquez, *Magnetic Resonance in Chemistry* **2012**, *50*, S73-S79.
- [166] F. J. Anscombe, *The American Statistician* **1973**, *27*, 17-21.
- [167] G. Cornilescu, J. L. Marquardt, M. Ottiger, A. Bax, *J Am Chem Soc* **1998**, *120*, 6836-6837.
- [168] U. M. Reinscheid, M. Köck, C. Cychon, V. Schmidts, C. M. Thiele, C. Griesinger, *European Journal of Organic Chemistry* **2010**, *2010*, 6900-6903.
- [169] A. Grube, M. Köck, *Angewandte Chemie International Edition* **2007**, *46*, 2320-2324.



- 
- [170] R. B. Kinnel, H. P. Gehrken, P. J. Scheuer, *J Am Chem Soc* **1993**, *115*, 3376-3377.
- [171] E. L. Whitson, T. S. Bugni, P. S. Chockalingam, G. P. Concepcion, X. Feng, G. Jin, M. K. Harper, G. C. Mangalindan, L. A. McDonald, C. M. Ireland, *The Journal of Organic Chemistry* **2009**, *74*, 5902-5908.
- [172] L. Yao, B. Vogeli, D. A. Torchia, A. Bax, *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 6045-6056.
- [173] L. Salmon, G. Bouvignies, P. Markwick, N. Lakomek, S. Showalter, D. W. Li, K. Walter, C. Griesinger, R. Bruschweiler, M. Blackledge, *Angew Chem Int Edit* **2009**, *48*, 4154-4157.
- [174] T. M. Sabo, C. A. Smith, D. Ban, A. Mazur, D. Lee, C. Griesinger, *J. Biomol. NMR* **2014**, *58*, 287-301.
- [175] K. Ruan, K. B. Briggman, J. R. Tolman, *J Biomol Nmr* **2008**, *41*, 61-76.
- [176] A. Razeto, V. Ramakrishnan, C. M. Litterst, K. Giller, C. Griesinger, T. Carlomagno, N. Lakomek, T. Heimburg, M. Lodrini, E. Pfitzner, S. Becker, *J Mol Biol* **2004**, *336*, 319-329.
- [177] E. Meirovitch, D. Lee, K. F. A. Walter, C. Griesinger, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 6106-6117.
- [178] O. F. Lange, N. A. Lakomek, C. Fares, G. F. Schroder, K. F. A. Walter, S. Becker, J. Meiler, H. Grubmuller, C. Griesinger, B. L. de Groot, *Science* **2008**, *320*, 1471-1475.
- [179] N. A. Lakomek, K. F. A. Walter, C. Fares, O. F. Lange, B. L. de Groot, H. Grubmuller, R. Bruschweiler, A. Munk, S. Becker, J. Meiler, C. Griesinger, *J Biomol Nmr* **2008**, *41*, 139-155.
- [180] N. A. Lakomek, O. F. Lange, K. F. A. Walter, C. Fares, D. Egger, P. Lunkenheimer, J. Meiler, H. Grubmuller, S. Becker, B. L. de Groot, C. Griesinger, *Biochem Soc T* **2008**, *36*, 1433-1437.
- [181] N. A. Lakomek, C. Fares, S. Becker, T. Carlomagno, J. Meiler, C. Griesinger, *Angew Chem Int Edit* **2005**, *44*, 7776-7778.
- [182] N. A. Lakomek, T. Carlomagno, S. Becker, C. Griesinger, J. Meiler, *J Biomol Nmr* **2006**, *34*, 101-115.
- [183] G. D. Friedland, N. A. Lakomek, C. Griesinger, J. Meiler, T. Kortemme, *Plos Comput Biol* **2009**, *5*.
- [184] C. K. Fisher, Q. Zhang, A. Stelzer, H. M. Al-Hashimi, *Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112*, 16815-16822.
- [185] R. B. Fenwick, S. Esteban-Martin, X. Salvatella, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 3438-3441.
- [186] R. B. Fenwick, S. Esteban-Martin, B. Richter, D. Lee, K. F. A. Walter, D. Milovanovic, S. Becker, N. A. Lakomek, C. Griesinger, X. Salvatella, *J Am Chem Soc* **2011**, *133*, 10336-10339.
- [187] C. Fares, N. A. Lakomek, K. F. A. Walter, B. T. C. Frank, J. Meiler, S. Becker, C. Griesinger, *J Biomol Nmr* **2009**, *45*, 23-44.
- [188] D. Ban, M. Funk, R. Gulich, D. Egger, T. M. Sabo, K. F. A. Walter, R. B. Fenwick, K. Giller, F. Pichierri, B. L. de Groot, O. F. Lange, H. Grubmuller, X. Salvatella, M. Wolf, A. Loidl, R. Kree, S. Becker, N. A. Lakomek, D. Lee, P. Lunkenheimer, C. Griesinger, *Angew Chem Int Edit* **2011**, *50*, 11437-11440.
- [189] L. Arnold, A. Marx, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Chem-Eur J* **2010**, *16*, 10342-10346.

- 
- [190] G. Nemecek, *Diplomarbeit TU Darmstadt* **2009**.
- [191] D. Gust, K. Mislow, *J Am Chem Soc* **1973**, *95*, 1535-1547.
- [192] C. Zhang, H. Wang, G. Su, R. Li, X. Shen, S. Zhang, Q. Geng, F. Liu, I. Otsuka, T. Satoh, T. Kakuchi, *Polymer International* **2012**, *61*, 1158-1162.
- [193] S. B. Corporation, A01N 43/58 (2006.01) ed., USA, **2009**.
- [194] A. Smeyanov, A. Schmidt, *Synthetic Communications* **2013**, *43*, 2809-2816.
- [195] S.-i. Sakurai, K. Okoshi, J. Kumaki, E. Yashima, *J Am Chem Soc* **2006**, *128*, 5650-5651.
- [196] S.-i. Sakurai, K. Okoshi, J. Kumaki, E. Yashima, *Angewandte Chemie International Edition* **2006**, *45*, 1245-1248.
- [197] *Die Polymere müssten eigentlich als psydoenantiomere bezeichnet werden, da sie sich in der Molekulargewichtsverteilung und somit in der Kettenlänge unterscheiden. Daher verhalten sie sich strenggenommen nicht wie Bild und Spiegelbild. In guter Näherung können die Polymere jedoch als solche behandelt werden.*
- [198] L. M. Lai, J. W. Y. Lam, A. Qin, Y. Dong, B. Z. Tang, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 11128-11138.
- [199] G. Tian, Y. Lu, B. M. Novak, *Journal of the American Chemical Society* **2004**, *126*, 4082-4083.
- [200] S. Sakurai, *Polymer* **2008**, *49*, 2781-2796.
- [201] T. Kimura, *Polym J* **2003**, *35*, 823-843.
- [202] *Die genaue Zusammensetzung der NMR-Probe kann aus Tabelle 6.5 entnommen werden. Die Bezeichnung lässt sich wie folgt verstehen. Poly-XX-YY-ZZ: XX = Nummer des polymerisierten Monomers; YY = Polymercharge (analytische Daten und Laborjourneleinträge zu den Polymerchargen finden sich in Tabelle 6.1); ZZ = Probennummer (Tabelleneintrag aus Tabelle 6.5).*
- [203] P. Trigo-Mouriño, C. Merle, M. R. M. Koos, B. Luy, R. R. Gil, *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19*, 7013-7019.
- [204] *Ein homochirales (heterochirales) Probenpaar enthält den Analyten und das Alignment-Medium in identischer (spiegelbildlicher) stereochemischer Relation.*
- [205] *Es muss an dieser Stelle erwähnt werden, dass keinerlei Untersuchungen dazu durchgeführt wurden, inwieweit und ob überhaupt die CD-spektroskopisch in verdünnter Lösung ermittelten Effekte und Verhältnisse auf die zwei Zehnerpotenzen höher konzentrierten Lösungen der LLC-Phasen übertragen werden können. Nach bestem Wissen sind bislang keine entsprechenden Untersuchungen literaturbekannt.*
- [206] *Es soll an dieser Stelle nicht versäumt werden, darauf hinzuweisen, dass bei Kopplungen im Bereich ~1 Hz ist aufgrund der Fehlerbehaftung Vorsicht geboten und sich immer auch die Frage nach der Signifikanz der detektierten Unterschiede stellt.*
- [207] G. Arabia, G. Chidichimo, A. Golemme, P. Ukleja, *Liquid Crystals* **1991**, *10*, 311-323.
- [208] D. Goldfarb, Z. Luz, N. Spielberg, H. Zimmermann, *Molecular Crystals and Liquid Crystals* **1985**, *126*, 225-246.
- [209] M. Baciú, U. Olsson, M. S. Leaver, M. C. Holmes, *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 8184-8187.
- [210] K. Morino, T. Asari, K. Maeda, E. Yashima, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry* **2004**, *42*, 4711-4722.

- [211] J. W. Emsley, P. Lesot, D. Merlet, *Phys Chem Chem Phys* **2004**, 6, 522-530.
- [212] J. L. Ragle, K. L. Sherk, *The Journal of Chemical Physics* **1969**, 50, 3553-3556.
- [213] H. P. A. Mercier, M. D. Moran, G. J. Schrobilgen, R. J. Suontamo, *Journal of Fluorine Chemistry* **2004**, 125, 1563-1578.
- [214] H. Günther, *NMR-Spektroskopie: Grundlagen, Konzepte und Anwendungen der Protonen- und Kohlenstoff-13-Kernresonanz-Spektroskopie in der Chemie ; 49 Tabellen, 60 Aufgaben mit Lösungen*, Thieme, **1992**.
- [215] Die genaue Zusammensetzung der Gele (bzw. deren NMR-Probe) kann aus Tabelle 6.5 entnommen werden. Die Bezeichnung lässt sich wie folgt verstehen. Poly-72-co-poly-5-co-37-XX-YY: XX = Gel-nummer (Tabelleneintrag aus Tabelle 6.4); YY = Probennummer (Tabelle 6.6).
- [216] Z.-X. Wang, Y. Tu, M. Frohn, J.-R. Zhang, Y. Shi, *J Am Chem Soc* **1997**, 119, 11224-11235.
- [217] F. Johnson, *Chem Rev* **1968**, 68, 375-413.
- [218] M. Hubner, B. Rissom, L. Fitjer, *Helv Chim Acta* **1997**, 80, 1972-1982.
- [219] M. Clericuzio, G. Alagona, C. Ghio, L. Toma, *The Journal of Organic Chemistry* **2000**, 65, 6910-6916.
- [220] <http://www.drugfuture.com/chemdata/>, abgerufen: 07/2014.
- [221] D. Hoppe, T. Hense, *Angewandte Chemie International Edition in English* **1997**, 36, 2282-2316.
- [222] A. G. De Crisci, V. T. Annibale, G. K. Hamer, A. J. Lough, U. Fekl, *Dalton Transactions* **2010**, 39, 2888-2902.
- [223] R. Mokrini, M. Ben Mesaoud, M. Daoudi, C. Hellio, J. P. Marechal, M. El Hattab, A. Ortalo-Magne, L. Piovetti, G. Culioli, *Journal of Natural Products* **2008**, 71, 1806-1811.
- [224] R. Valls, L. Piovetti, B. Banaigs, A. Praud, *Phytochemistry* **1993**, 32, 961-966.
- [225] V. Amico, F. Cunsolo, M. Piattelli, G. Ruberto, *Phytochemistry* **1984**, 23, 2017-2020.
- [226] J. Muñoz, A. Krupp, S. Immel, M. Reggelin, G. Culioli, M. Köck, *manuscript in preparation*.
- [227] B. Chen, X. Liu, C. Xu, C. Song, X. Luo, W. Yang, J. Deng, *Macromolecular Chemistry and Physics* **2012**, 213, 603-609.
- [228] S. Ohsawa, S.-i. Sakurai, K. Nagai, M. Banno, K. Maeda, J. Kumaki, E. Yashima, *J Am Chem Soc* **2010**, 133, 108-114.
- [229] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, 29, 2176-2179.
- [230] G. Snatzke, *Angew Chem Int Edit* **1968**, 7, 14-&.
- [231] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, N. J. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A.



- 
- Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, Ö. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford, CT, USA, **2009**.
- [232] M. Zabet-Moghaddam, A. L. Shaikh, L. B. Jones, S. Niwayama, *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters* **2011**, *21*, 4629-4632.
- [233] L. Zhu, R. O. Al-Kaysi, R. J. Dillon, F. S. Tham, C. J. Bardeen, *Crystal Growth & Design* **2011**, *11*, 4975-4983.
- [234] B. Di Credico, G. Reginato, L. Gonsalvi, M. Peruzzini, A. Rossin, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 267-274.
- [235] P. Koley, A. Dutta, M. G. B. Drew, S. Kar, A. Pramanik, *ARKIVOC General Papers* **2009**, *X*, 13.
- [236] T.-X. Metro, J. Bonnamour, T. Reidon, J. Sarpoulet, J. Martinez, F. Lamaty, *Chemical Communications* **2012**, *48*, 11781-11783.
- [237] M. J. Petersson, I. D. Jenkins, W. A. Loughlin, *Organic & Biomolecular Chemistry* **2009**, *7*, 739-746.
- [238] D. Pasini, M. Filippini, I. Pianetti, M. Pregnotato, *Advanced Synthesis & Catalysis* **2007**, *349*, 971-978.

---

Alexis Krupp

Nieder-Ramstädter-Strasse 29

64287 Darmstadt

Darmstadt, 30.10.2014

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, dass ich meine Dissertationsarbeit selbstständig und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln angefertigt habe.

Unterschrift

---

Alexis Krupp

Nieder-Ramstädter-Strasse 29

64287 Darmstadt

Darmstadt, 30.10.2014

### **Erklärung**

Ich erkläre hiermit, noch keinen Promotionsversuch unternommen zu haben.

Unterschrift

---

# Lebenslauf

---

## PERSÖNLICHE DATEN

Name Alexis Krupp  
Adresse Nieder-Ramstädter Str. 29  
64287 Darmstadt  
Geburtsdatum 07.09.1982  
Geburtsort Bergisch Gladbach  
Familienstand Ledig

## BILDUNGSWEG

seit 04/2010

### Promotion | wissenschaftlicher Mitarbeiter

AK Prof. Dr. Michael Reggelin | Fachrichtung: Organische Chemie  
Technische Universität Darmstadt

- Ausarbeitung einer Dissertation zu dem Thema:  
Helikal-chirale Poly(phenylacetylene) als Alignment-Medien  
zur Anwendung in der RDC-basierten Strukturanalytik
- Organisation des Organisch Chemischen Grundpraktikums
- Betreuung von Studenten in diversen Praktika
- Erstellen und Betreuung von Übungen und Klausuren

10/2004 – 02/2010

### Studium Chemie (Diplom)

Technische Universität Darmstadt

Abschluss: Diplom-Ingenieur (Chemie)

Schwerpunkte: Organische Chemie und Makromolekulare Chemie

Urteil: sehr gut

- Absolventenpreis der Dr. Anton Keller-Stiftung für  
überdurchschnittliche Leistungen in der Diplomchemiker-  
Hauptprüfung

08/2009 – 02/2010

### Diplomarbeit

AK Prof. Dr. Michael Reggelin | Fachrichtung: Organische Chemie

Technische Universität Darmstadt

Urteil: sehr gut

- Thema: Helikal-Chirale Poly(guanidine) in quervernetzten  
Polystyrol als Alignment-Medien

10/2006

### Vordiplom

Technische Universität Darmstadt

Urteil: befriedigend

08/2001 – 06/2004

### Gymnasiale Oberstufe

Schuldorf Bergstraße

Abschluss: Abitur (Note: 2.3)

## PUBLIKATIONEN

- „Polyacetylenes as Enantiodifferentiating Alignment Media“, N.-C. Meyer, A. Krupp, V. Schmidts, C. M. Thiele, M. Reggelin, *Angewandte Chemie* **2012**, 124, 8459-8463.
- „Phenylalanine-based polyarylacetylenes as enantiomer-differentiating alignment media“, A. Krupp, M. Reggelin, *Magnetic resonance in chemistry: MRC*, **2012**, 50Suppl 1, S45-52.

Darmstadt, den 30.10.2014